Zur Kenntnis der Glyoximperoxyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Leopold Semper
aus Hannover.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1907.

Zur Kenntnis der Glyoximperoxyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Leopold Semper
aus Hannover.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1907.

Meiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0114

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Privatdozent Dr. Wieland, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung in freundlichster Weise mit Rat und Tat unterstützte, und Herrn Geheimrat Professor A. von Baeyer spreche ich auch an dieser Stelle für ihre Anteilnahme an meinem Studiengange meinen ergebensten Dank aus.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil.

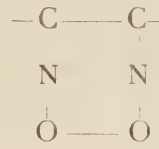
1. Bildungsweisen der Glyoximperoxyde 14
2 Konstitution des Glyoximperoxydringes 24
3. Abbau des Furoxandicarbonesters 42

Experimenteller Teil.

1. Reduktion der Furoxane zu Furazanen mit Phosphorpentachlorid 48
2. Aufspaltung des Phenylfuroxans 50
3. Anisylmethylfuroxan 58
   Umlagerung durch Alkali 59
4. Versuche zur Darstellung des Anisylfuroxans . . . 62
5. Diphenylfuroxan 65
   Benznitrolsäure 66
6. Furoxandicarbonester 71
   Amid und Hydroxamsäure 71
   Einwirkung von Phenylhydrazin 73
   Synthese 80
7. Furoxandicarbonsäure.
   Salze 80
   Abbau 86

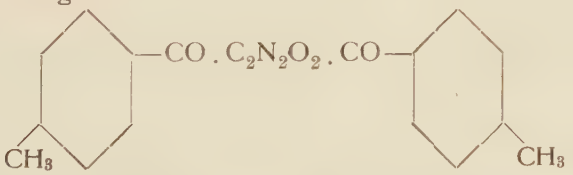
Einleitung.

Als Glyoximperoxyde oder Azdioxazine bezeichnet man in der organischen Chemie eine Reihe von Verbindungen mit dem heterocyclischen, nach der bisherigen Auffassung zu



aufgelösten Ringsystem $C_2N_2O_2$.

Den ersten Angehörigen dieser Gruppe erhielt Landolph[1]) 1873 gelegentlich der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Cymol. Seine unrichtige Deutung der erhaltenen kristallisierten Verbindung als eines Nitrocymols schien später von Fittica[2]) durch Analysen und Reaktionen bewiesen zu werden, wurde aber darauf von v. Gerichten[3]) infolge abweichender Resultate bezweifelt und dann von Holleman[4]) exakt widerlegt. Dieser bewies für sie die Zusammensetzung



und erklärte ihre Entstehung durch die Annahme, dafs sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol zunächst das p-Tolylmethyl-

1) B. 6, 936.
2) A. 172, 314.
3) B. 10, 1251; 11, 1092.
4) R. 6, 65; B. 20, 3359; 21, 2835.

keton bilde, welches dann unter Verdoppelung des Moleküls mit der Salpetersäure weiter reagiere.

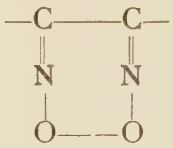
Mit dem Nachweis, daſs das p-Tolylmethylketon mit rauchender Salpetersäure in der Tat die gleiche, und die Grundsubstanz, das Acetophenon, die entsprechende Verbindung

$$C_6H_5 . CO . C_2N_2O_2 . CO . C_6H_5$$

liefert, hatte Holleman nun eine allgemeine Reaktion aromatischer Methylketone aufgefunden, deren Gang, wie er am Acetophenon zeigte, zuerst die Phase einer Isonitrosoverbindung, hier also des Isonitrosoacetophenons,

$$C_6H_5 . CO . C(=NOH)H$$

durchläuft. Da er in den beiden neuen Verbindungen erstens die Anwesenheit einer ununterbrochenen Kohlenstoffkette und zweitens die direkte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff beweisen konnte, hielt er die Auflösung des Komplexes $C_2N_2O_2$ nach



für den besten Ausdruck der gefundenen Tatsachen.

Holleman nannte seine Verbindungen Dinitrosacyle, da sie sich vom Phenacyl, dem Rest

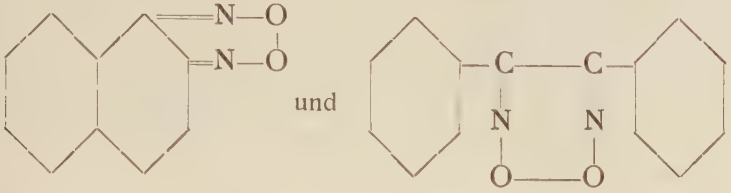
$$C_6H_5 . CO . CH_2—$$

einfach unter Ersatz des Wasserstoffs durch die Nitrosogruppe ableiten lieſsen, die beiden von ihm dargestellten ersten Vertreter dieser Klasse also Diphenylnitrosacyl und Di-p-tolyl-nitrosacyl.

Kurz vorher waren auch schon auf anderem Wege Verbindungen dargestellt worden, welche ebenfalls die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthielten. So hatte Koreff[1]) durch Oxydation von zwei 1,2-Dioximen, dem o-Naphtochinondioxim und dem Benzildioxim, Verbindungen erhalten, die sich von diesen durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschieden und sich

1) B. 19, 181 (s. auch Ilinski, B. 19, 349).

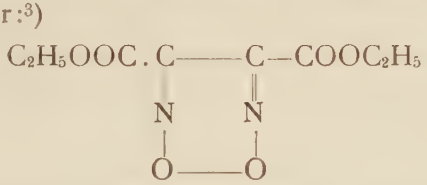
durch ihre Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien auszeichneten. Diese Eigenschaften hatten Koreff zur Aufstellung der Formeln



geführt.

Durch Oxydation von 1,2-Dioximen oder Glyoximen wurden nun in der Folgezeit weitere Verbindungen mit dem Komplex $C_2N_2O_2$ erhalten, für die Scholl dann den Namen Glyoximperoxyde vorschlug.[1])

Nunmehr wurde auch eine schon lange bekannte Verbindung, der von Pröpper bei der heftigen Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigester erhaltene, angebliche Oximidoessigester[2]) als Glyoximperoxyd bestimmt, und zwar als Glyoximperoxyddicarbonester:[3])



Bisher war jedoch die Konstitution der Hollemanschen Dinitrosacyle wie die der Glyoximperoxyde lediglich auf Grund ihrer Entstehungsweisen und ihrer Zersetzungsprodukte abgeleitet worden,[4]) ohne dafs es möglich gewesen wäre, sie bei der auffallenden Indifferenz dieser Verbindungen direkt zu beweisen, ja überhaupt nur ihre Zusammengehörigkeit festzustellen. Reduktionsversuche hatten z. B., wenn sie überhaupt zu fafsbaren Produkten geführt hatten, fast immer stickstofffreie Verbindungen entstehen lassen.[5])

Der Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution der Glyoximperoxyde wurde erst vervollständigt, als Angeli für sie eine — auch jetzt noch die einzige — allgemeine Reaktion fand in ihrer leichten Reduzierbarkeit zu den entsprechenden 1,2-Dioximen, aus

1) B. 23, 3496.

2) A. 222, 48.

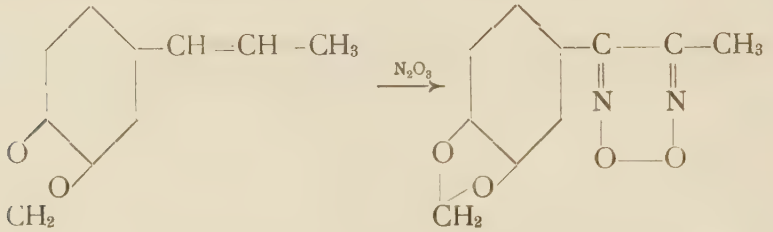
3) Cramer, B. 25, 717; Beckh, B. 30, 152.

4) Vgl. Holleman, R. 10, 212.

5) Pröpper, A. 222, 57; Holleman, B. 20, 3559; Auwers u. V. Meyer, B. 21, 805 und 806.

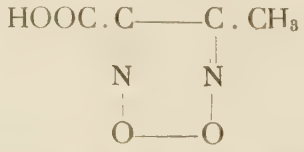
denen sie dann umgekehrt durch Oxydation zurückgewonnen werden können, bei Anwendung der genau berechneten Menge Wasserstoff (aus Zink und Eisessig).[1])

Die gleiche Reduktion führte Angeli nun auch bei dem Diphenylnitrosacyl Hollemans[2]) und bei einer weiteren Gruppe von Glyoximperoxyden aus, die er durch Addition von salpetriger Säure an einige Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette vom Typus des Isosafrols dargestellt hatte.[3])



Der erste Vertreter der neuen Reihe war schon 1882 von Toennies[4]) im hiesigen Laboratorium gelegentlich der Einwirkung von salpetriger Säure auf das dem Isosafrol homologe Anethol erhalten worden. Doch auch bei diesem Glyoximperoxyd war der Entdecker nicht zur richtigen Auffassung seiner Konstitution gekommen.

Die nähere Untersuchung dieser Gruppe, die nunmehr von Angeli und seinen Mitarbeitern durchgeführt wurde, brachte die für die Konstitutionserforschung der Glyoximperoxyde besonders wichtige Entdeckung, dafs die Oxydation mit Permanganat hier unter gewissen Bedingungen nicht am Komplex $C_2N_2O_2$, sondern am Phenylrest angreift und so bei allen ihren Angehörigen zu ein und derselben, später auch synthetisch erhaltenen, Säure



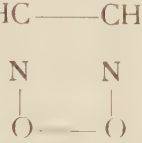
führt.

Damit war endgültig der Nachweis erbracht worden, dafs die den Glyoximperoxyden zugrunde liegende Gruppe $C_2N_2O_2$ tatsächlich ein ganz bestimmtes, wohldefiniertes heterocyclisches Ring-

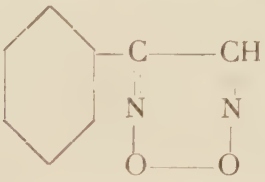
1) G. 22, 2, 450; B. 25, 1960.
2) G. 23, 1, 419; B. 26, 528.
3) B. 24, 3994; 25, 1956.
4) B. 13, 1846.
5) B. 26, 593; G. 23, 1, 436; 23, 2, 31.

system darstellt, dessen Beständigkeit sogar die des Benzolringes übertreffen kann.

Die Glyoximperoxyde erregten eine Zeit lang allgemeineres Interesse, als nämlich 1890 gleichzeitig Holleman[1]) und Scholl[2]) für die Knallsäure, die man damals noch als Äthanderivat betrachtete, die Formel des einfachsten Glyoximperoxyds



aufstellten. Scholl liefs diese jedoch gleich wieder fallen, da das von ihm dargestellte Phenylglyoximperoxyd



keine Salze gab und da es nicht gelang, aus Knallquecksilber Ester oder Säurederivate der Knallsäure zu erhalten, als welche doch nach dieser Voraussetzung Verbindungen wie das sehr beständige Dimethylglyoximperoxyd und das im allgemeinen ebenfalls recht stabile Dibenzoylglyoximperoxyd angesehen werden müfsten.

Länger hielt Holleman[3]) an der Glyoximperoxydformel der Knallsäure fest. Er begründete sie durch die Übereinstimmung seines Dibenzoylglyoximperoxyds mit dem Knallquecksilber einmal in der Bildungsweise, die er sich in beiden Fällen als Folge der Oxydationswirkung der Salpetersäure auf Acetophenon bzw. Acetaldehyd vorstellte, vor allem aber in einigen Reaktionen, wie z. B. in der Abspaltung von Hydroxylamin durch Salzsäure, und in der Explosivität, die gerade durch die Auffassung beider Verbindungen als Superoxyde gut erklärt werde. Und mit dieser Ansicht stand Holleman nicht allein; auch Angeli, der an dem Silbersalz seiner Methylglyoximperoxydcarbonsäure stark explosive Eigenschaften bemerkte, sprach wiederholt die gleiche Vermutung aus.[4])

1) B. 23, 2998 u. 3742.
2) B. 23, 3505.
3) R. 10, 65; 11, 273; B. 26, 1403.
4) G. 23, 2, 34; 24, 2, 66.

Die Glyoximperoxydformel der Knallsäure mufste jedoch bald allgemein aufgegeben werden, als für diese durch die glänzenden Arbeiten von Scholl[1]) und besonders von Nef[2]) (1894) die Struktur des Carbyloxims

$$C = NOH$$

zum mindesten äufserst wahrscheinlich gemacht wurde.

Wie schon aus diesem kurzen historischen Überblick hervorgeht, können sich Glyoximperoxyde auf mehreren von einander vollkommen verschiedenen Wegen bilden. Da bei der Betrachtung der Entstehungsweisen schon einige wichtige Eigenschaften dieser merkwürdigen Körperklasse, mit deren Studium sich vorliegende Arbeit befafst, zutage treten, so erscheint es angezeigt, zunächst das hier angesammelte, in einigen Fällen noch ergänzte Tatsachenmaterial zusammenzustellen. Daran wird sich dann eine Erörterung über die Struktur des Glyoximperoxydringes und die Schilderung einiger Versuche anschliefsen, die den Abbau des Glyoximperoxyddicarbonesters zu der noch unbekannten Muttersubstanz, dem Glyoximperoxyd selbst, zum Ziele hatten.

Theoretischer Teil.

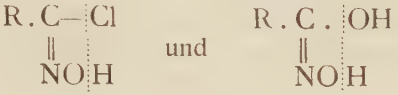
1. Bildungsweisen der Glyoximperoxyde.

Bereits in der Einleitung wurden für die wichtigsten Entstehungsweisen Beispiele angeführt.

1. Eine von diesen, die der Entstehung der Hollemanschen Dinitrosacyle und des Glyoximperoxyddicarbonesters zugrunde liegt, beruht auf dem Bestreben der hier durch Einwirkung der Salpetersäure auf eine bewegliche Methylengruppe primär gebildeten Nitrolsäuren $R.CO.C\begin{cases} NO\vdots H \\ \vdots NO_2 \end{cases}$, unter Verlust von salpetriger Säure zunächst in höchst unbeständige Zwischenkörper, die Nitriloxyde $R—C\equiv N=O$ oder $R—\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}—N$, überzugehen, die sich sehr rasch zu Glyoximperoxyden polymerisieren.

1) B. 27, 2816; 32, 3492; 34, 1441.
2) A. 280, 303.

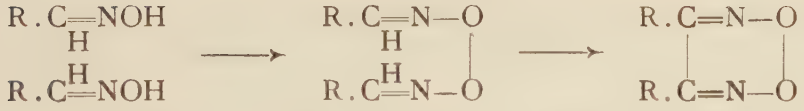
Den Nitrolsäuren schliefsen sich einige Hydroximsäurechloride und Hydroxamsäuren an, die in analoger Weise Salzsäure bezw. Wasser abspalten können:



worauf dann Polymerisation eintritt.

2. Eine weitere Entstehungsweise ist die Oxydation von 1,2-Dioximen, in einigen Fällen auch die von Aldoximen, welche hierbei zunächst in merkwürdige Zwischenkörper, die „Aldoximperoxyde", übergehen:

und



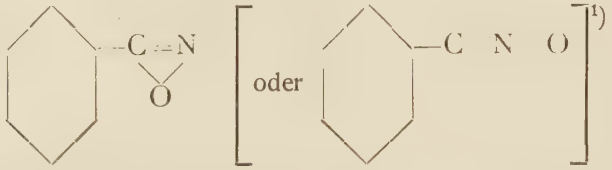
3. Ganz für sich steht dann zuletzt die Bildung der Angelischen Glyoximperoxyde durch Anlagerung von salpetriger Säure an einige Phenoloäther mit ungesättigter Seitenkette da. Sie beruht auf der grofsen Tendenz der hier intermediär entstehenden Verbindungen, der sogenannten Nitroxime,

zur Wasserabspaltung.

Ad 1. Die Nitriloxyde, deren primäre Entstehung der ersten und wichtigsten Bildungsweise von Glyoximperoxyden aus Hydroximsäurechloriden, Hydroxamsäuren und Nitrolsäuren zugrunde liegt, konnten bisher wegen ihrer enormen Polymerisationsgeschwindigkeit nur in wenigen Fällen nachgewiesen werden; bei den Hydroxamsäuren, die in Glyoximperoxyde übergehen können,

ist das Auftreten derartiger Zwischenprodukte sogar überhaupt noch nicht beobachtet worden.

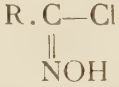
So lange daher aufser dem einzigen in reinem Zustand dargestellten Nitriloxyd, dem soeben von Wieland aus Benzhydroximsäurechlorid erhaltenen Benzonitriloxyd



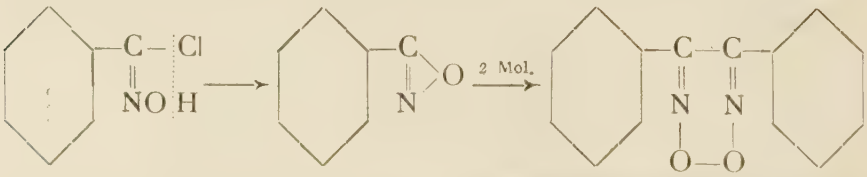
[1])

nicht weitere isoliert und mit diesem oder untereinander in Reaktion gebracht werden können, lassen sich naturgemäfs auf obige Weise nur Glyoximperoxyde mit gleichen Substituenten erhalten.

Für die Entstehung eines Glyoximperoxyds aus einem Hydroximsäurechlorid



waren bisher nur wenige Beispiele bekannt, nämlich die Umwandlung des Benzhydroximsäurechlorids und einiger seiner kernsubstituierten Derivate,[2]) die durch Alkalien und durch die Silbersalze einiger Carbonsäuren glatt in Diphenylglyoximperoxyd bezw. seine Abkömmlinge übergeführt werden. Bei dieser Reaktion hatten schon die Entdecker, Werner und Buss, die intermediäre Bildung des durch einen äufserst stechenden Geruch charakterisierten Benzonitriloxydes wahrscheinlich gemacht:



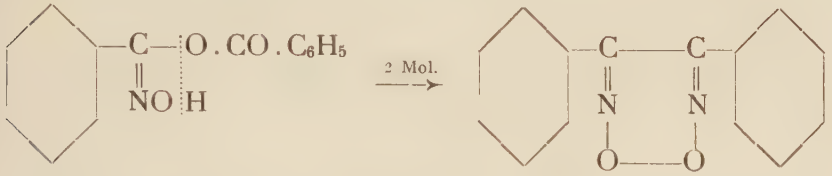
Ein weiterer Fall wurde nun aufgefunden in der analogen Umsetzung des Chloroximidoessigesters

1) B. 40, 1668.

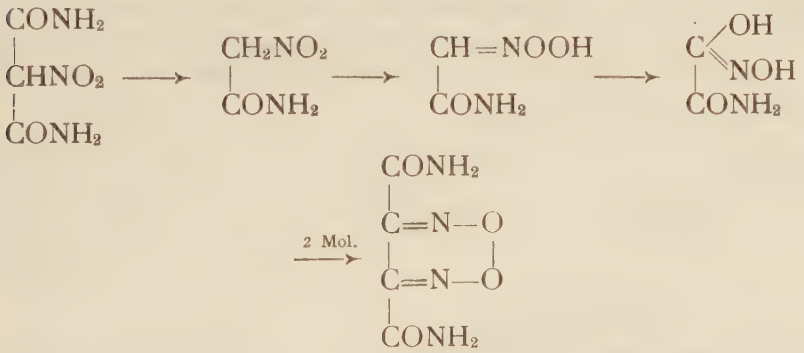
2) Werner und Buss, B. 27, 2199; Werner und Skiba, B. 32, 1654; Werner und Bloch, B. 32, 1979.

mit Soda, die über ein durch seinen stechenden Geruch kurze Zeit wahrnehmbares Nitriloxyd zum Glyoximperoxyddicarbonester führt.

Von der grofsen Anzahl der bekannten Hydroxamsäuren ist bisher ebenfalls nur bei einigen die Entstehung von Glyoximperoxyden festgestellt worden, so bei der Dibenzhydroximsäure,[1]) die sich schon beim Aufbewahren unter Benzoesäureverlust in Diphenylglyoximperoxyd umwandelt:

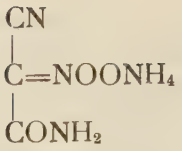


Bei einer anderen Hydroxamsäure, dem von Ulpiani und Feretti[2]) bei der Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitromalonamid erhaltenen Hydroxyloxamid, führt längere Einwirkung der konzentrierten Säure zum Glyoximperoxyddicarbonamid:

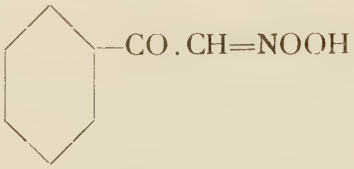


Da aufser diesem noch weitere Beispiele für die Isomerisation von Isonitrokörpern in Hydroxamsäuren bekannt sind,[3]) so darf wohl angenommen werden, dafs auch einige andere Bildungsweisen von Glyoximperoxyden aus Nitroverbindungen auf ähnliche Weise zu erklären sind. Hierher gehört die Entstehung des nämlichen Glyoximperoxyddicarbonamids aus Ammoniumfulminurat[4])

1) Werner und Skiba, B. 32, 1654.
2) G. 32, 2, 205.
3) Bamberger und Rüst, B. 35, 45.
4) Steiner, B. 9, 783; Ulpiani G. 35, 2, 1.

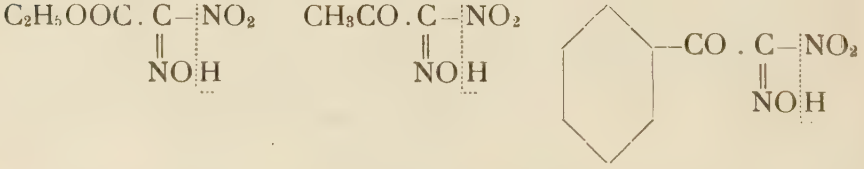


unter dem Einfluſs von konzentrierter Schwefelsäure, die des zugehörigen Esters aus Nitroessigesterammonium beim Ansäuern[1]) und die des Dibenzoylglyoximperoxyds aus ω-Nitroacetophenon[2])



beim kurzen Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure.[3])

Die wichtigste unter diesen Bildungsweisen von Glyoximperoxyden ist der Zerfall einiger Nitrolsäuren, der langsam schon beim Aufbewahren, momentan aber beim schwachen Erwärmen erfolgt und so von der Essigesternitrolsäure zum Glyoximperoxyddicarbonester,[4]) von der Acetylmethylnitrolsäure zum Diacetylglyoximperoxyd,[5]) von der Benzoylmethylnitrolsäure zum Dibenzoylglyoximperoxyd[6]) führt:



Die genannten Nitrolsäuren entstehen intermediär bei der heftigen Reaktion der rauchenden Salpetersäure mit Acetessigester, Aceton und Acetophenon, bei der demnach als Endprodukte die obigen Glyoximperoxyde erhalten werden.

---

1) Bouveault und Wahl, C. R. 132, 1569.

2) Winter, Inauguraldissertation, München, 1903, S. 41.

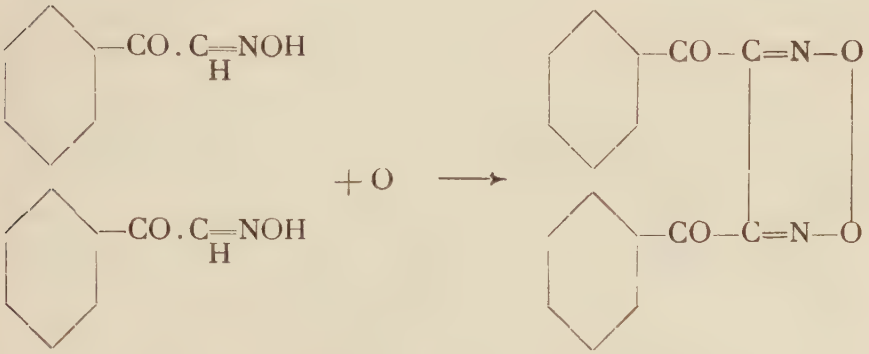
3) Vermutlich auch die Entstehung des Diphenylglyoximperoxyds bei der Einwirkung von Jod auf Nitrobenzalphtalidnatrium (Gabriel und Koppe, B. 19, 1145).

4) Jovitschitsch, B. 28, 1214, B. 35, 153.

5) Behrend und Mitarbeiter, Ann. 277, 317; 283, 209; 309, 241.

6) Winter, Inauguraldissertation, München, 1903.

Bei diesen drei analog konstituierten Verbindungen entstehen nämlich hierbei zunächst unter Oximierung des Restes $R.CO.CH_2$ — und, im Falle des Acetessigesters, gleichzeitiger Säurespaltung — Isonitrosoverbindungen, die dann durch die weitere Einwirkung der rauchenden Salpetersäure nicht, wie Holleman und Cramer annahmen, oxydiert



sondern erst nitriert werden und dann in zweiter Phase, infolge des leichten Zerfalls der so entstandenen Nitrolsäuren, in Glyoximperoxyde übergehen.

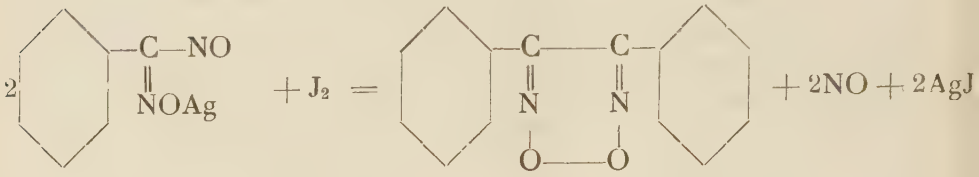
Die gleiche intermediäre Entstehung und Zersetzung von Nitrolsäuren mufs natürlich auch bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf einige Homologe des Acetophenons,[1]) z. B. das oben erwähnte Tolylmethylketon, angenommen werden, bei der die entsprechenden Homologen des Dibenzoylglyoximperoxyds entstehen.

Bei den anderen, ebenfalls sehr zersetzlichen Nitrolsäuren war der Zerfall nach dieser Richtung hin nicht bekannt. Nun glückte es, aus Phenylnitromethan und salpetriger Säure das erste Glied der noch unbekannten aromatischen Reihe, die Benznitrolsäure, zu isolieren und bei ihr die gleiche Reaktion festzustellen. Sie tritt hier sogar ganz besonders leicht ein und führt, wie beim Zerfall des Benzhydroximsäurechlorids, über das stechend riechende Benzonitriloxyd zum Diphenylglyoximperoxyd.

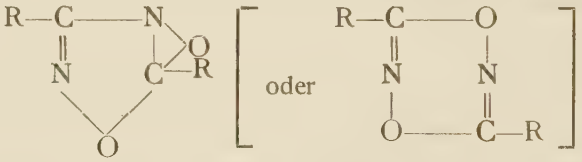
Verwandt mit dem Verhalten der Benznitrolsäure ist das der von Wieland und Bauer entdeckten Benznitrosolsäure,[2]) deren

1) Holleman, R. 10, 212.
2) B. 39, 1487.

Silbersalz sich mit Jod quantitativ zu Diphenylglyoximperoxyd und Jodsilber umsetzt:



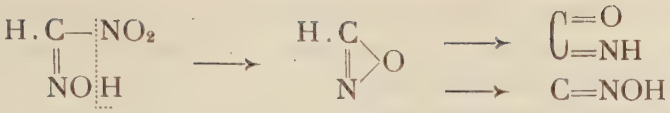
Wie schon angedeutet, kann die Zersetzung von Hydroxamsäurechloriden, Hydroxamsäuren und Nitrolsäuren auch nach ganz anderen Richtungen hin erfolgen. Bisweilen scheinen dabei, wie bei dem Zerfall des Acethydroxamsäurechlorids,[1]) überhaupt keine Nitriloxyde gebildet zu werden. Aber auch die Nitriloxyde selber reagieren im Moment ihrer Entstehung häufig noch in ganz anderem Sinne: hierbei kann einerseits Polymerisation eintreten, durch die dann Isomere von Glyoximperoxyden [so vom Dibenzoyl-,[2]) Diacetyl-[3]) und Diphenylglyoximperoxyd[4])], vermutlich vom Typus



entstehen, andererseits Isomerisation, die, wie bei dem Zerfall von Hydroxamsäuren öfters beobachtet wurde, in der Regel zu Cyansäureestern[5]) führt.

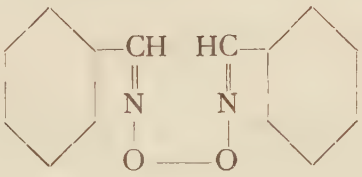
Bei dem einfachsten Nitriloxyd nun, dem aus der Methylnitrolsäure entstehenden Formonitriloxyd, erfolgt neben einer derartigen, hier also zur Cyansäure führenden, Umwandlung in der Hauptsache die Bildung eines weiteren Isomeren, der Knallsäure:[6])

1) Wieland, B. 40, 1670.
2) Holleman, B. 21, 2840.
3) S. d. zit. Arbeiten von Behrend.
4) Wieland und Bauer, B. 40, 1673.
5) Lossen, A. 175, 318; Thiele u. Pickard, A. 309, 169.
6) Wieland, B. 40, 418 u. 1668.



Wenn nun, was Wieland sehr wahrscheinlich gemacht hat, die bekannte Synthese der Knallsäure aus Alkohol und Salpetersäure wirklich die Phase der Methylnitrolsäure durchläuft, so ist damit tatsächlich ein Zusammenhang von Glyoximperoxyden mit der Knallsäure bewiesen, wenn auch zwar nicht, wie früher angenommen wurde, der Konstitution, so doch ihrer Bildungsweise nach. Denn diese verläuft dann bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol und Aldehyd, wie auf Aceton, Acetessigester und Acetophenon in ganz gleicher Weise zunächst unter Entstehung von Nitrolsäuren und, durch deren Zerfall, von Nitriloxyden, und erst hier trennen sich die Wege, indem beim Formonitriloxyd lediglich Isomerisation, bei seinen höheren Homologen dagegen Polymerisation eintritt.

Ad 2. Eine andere Entstehungsweise von Glyoximperoxyden beruht auf der Oxydation von Oximen. Behandelt man z. B. Benzaldoxim mit oxydierenden Mitteln, wie Ferricyankalium, salpetriger Säure,[1]) Amylnitrit[2]) oder Natriumhypochlorit,[3]) so entsteht zuerst unter Zusammentritt zweier Moleküle eine Verbindung, „Benzaldoximperoxyd", der Beckmann die Konstitution



zuerteilt. Dieser Körper läfst sich durch weitere Oxydation (mit salpetriger Säure) in Diphenylglyoximperoxyd überführen.[4])

Ebenso scheinen auch die Homologen des Benzaldoximperoxyds leicht zu den entsprechenden Glyoximperoxyden weiter oxydiert werden zu können; wenigstens deutet darauf die gleichzeitige

---

1) Beckmann, B. 22, 1588.
2) Franzen u. Zimmermann, J. pr. Ch. [2] 73, 253.
3) Ponzio u. Busti, G. 36, 2, 338.
4) Beckmann, a. a. O.

Entstehung beider Verbindungsklassen bei den neuerdings von Ponzio ausgeführten Oxydationen verschiedener aromatischer Aldoxime mit Natriumhypochlorit.[1])

Bedeutend wichtiger als diese, natürlich auch nur zu gleichartig disubstituierten Glyoximperoxyden führende und nur in der aromatischen Reihe bekannte Reaktion ist die Oxydation der 1,2-Dioxime oder Glyoxime, die mit allen möglichen Oxydationsmitteln, besonders mit Ferricyankalium und Stickstofftetroxyd,[2]) und zwar bei sämtlichen Stereoisomeren,[3]) glatt verläuft und fast allgemein anwendbar ist. Erhalten wurden so Glyoximperoxyde aus o-Naphtochinondioxim, Diphenylglyoxim (Benzildioxim), Phenylglyoxim, Dioximidobernsteinsäureester, Diisonitrosobuttersäure u. a.

Von grofser Wichtigkeit war diese Reaktion für die Bestimmung der von Toennies,[4]) Angeli[5]) und dessen Schülern[6]) durch Anlagerung nitroser Gase an einige Phenylolefine gewonnenen Produkte als echter Glyoximperoxyde, welche so aus den durch vorsichtige Reduktion erhaltenen Dioximen leicht wieder regeneriert werden konnten.

Ad 3. Während nun zur Darstellung von Glyoximperoxyden sehr häufig ihre Bildung aus den Nitriloxyden und fast immer die Oxydation der Glyoxime benutzt werden kann, gibt es, wie soeben angedeutet, noch eine weitere Darstellungsweise, die nur für eine ganz bestimmte Gruppe von Glyoximperoxyden gilt.

Gewisse methoxylierte Phenylolefine vom Typus

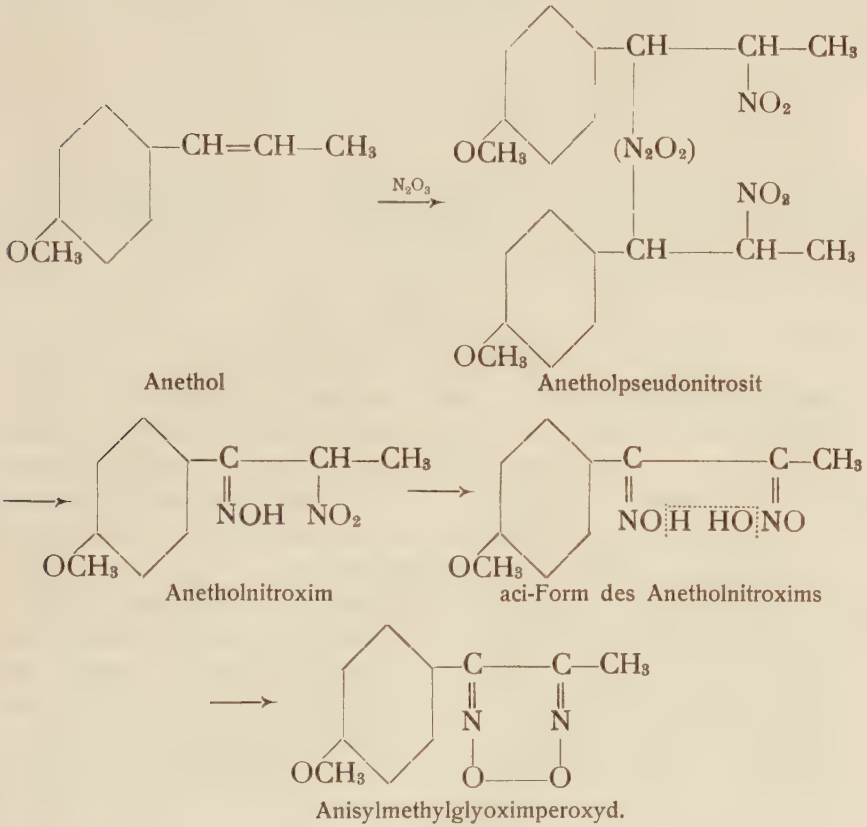
$$R.CH=CH.CH_3$$

(Anethol, Isosafrol, Isoeugenol, Isomethyleugenol, Isoapiol) gehen nämlich äufserst leicht durch Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig in Glyoximperoxyde über. Die Reaktion führt hier nach den Untersuchungen von Wieland[7]) zunächst zu bimolekularen

---

1) J. pr. Ch. [2] 73, 484.
2) S. u. a. Scholl, B. 23, 3496.
3) Auwers u. V. Meyer, Ber. 22, 717.
4) B. 13, 1846.
5) Angeli, B. 24, 3994; 25, 1956; G. 22, 2, 445; Angeli u. Bartolotti, G. 22, 2, 493; Angeli u. Malagnini, G. 24, 2, 1.
6) Boeris, G. 23, 2, 165.
7) A. 329, 239.

Additionsprodukten, den Pseudonitrositen, die sich dann leicht in ihre monomolekularen Isomeren, die Nitroxime, umlagern. Diese Nitroxime besitzen eine grofse Tendenz, Wasser abzuspalten, und gehen dabei glatt in Glyoximperoxyde über. Der Reaktionsverlauf ist also z. B. beim Anethol folgender:



Anethol — Anetholpseudonitrosit

Anetholnitroxim — aci-Form des Anetholnitroxims

Anisylmethylglyoximperoxyd.

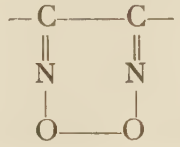
Die Eigenschaft, mit salpetriger Säure zu reagieren und Pseudonitrosite bzw. Nitroxime zu bilden, haben freilich auch Phenylolefine mit intaktem Benzolkern, wofern bei ihnen nur die Doppelbildung dem Phenyl benachbart ist[1]) (z. B. Styrol, Phenylisocrotonester); doch ist die Fähigkeit der Wasserabspaltung ausschliefslich auf die obige Gruppe beschränkt.[2])

1) Angeli, B. 24, 3994.

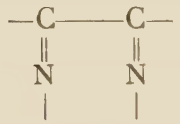
2) Eine Erklärung hiefür s. Wieland, Ann. 329, 240. Vgl. experimentellen Teil S. 62.

2. Konstitution des Glyoximperoxydringes.

Wie bereits in der Einleitung erörtert wurde, ist der Komplex $C_2N_2O_2$ als ein ganz bestimmtes heterocyclisches Ringsystem einwandsfrei nachgewiesen worden. Dagegen steht ein endgültiger Beweis für die ihm zuerteilte Konstitution

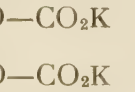


noch aus; von dieser ist bisher lediglich die Atomgruppierung



vollkommen sicher gestellt worden. Mit anderen Worten: es bleibt noch die Frage offen, ob den Glyoximperoxyden wirklich die bisher nur angenommene Konstitution von Peroxyden zukommt oder ob das chemische Verhalten dieser Körperklasse befriedigender durch eine andere Strukturformel ausgedrückt werden kann.

Auf den ersten Blick scheint freilich sehr viel für diese Peroxydformel zu sprechen. Sie erklärt leicht und scheinbar ungezwungen die nahen Beziehungen zu den 1,2-Dioximen, die ja durch Oxydation in Glyoximperoxyde übergehen, durch Reduktion aus ihnen regeniert werden können. Mit ihrer Annahme würde ferner die Explosivität mancher Glyoximperoxyde[1]) gut übereinstimmen, eine Eigenschaft, die dem Wasserstoffsuperoxyd und seinen Derivaten allgemein zukommt. Und endlich würde man auch in einer Bildungsweise von Glyoximperoxyden eine gewisse Analogie mit der Entstehung einiger anorganischer Peroxyde finden können: den Vorgängen bei der Elektrolyse z. B. einer wäfsrigen Kaliumcarbonat- oder -Sulfatlösung, bei der an der Anode je zwei Ionen $K\,CO_3'$ und $K\,SO_4'$ zu Percarbonat



1) Holleman, R. 11, 278.

und Persulfat

$$\begin{matrix} O{-}SO_3K \\ | \\ O{-}SO_3K \end{matrix}$$

zusammentreten, würde die Polymerisation von Nitriloxyden zu Glyoximperoxyden ungefähr entsprechen:

$$\begin{matrix} R.C{\equiv}N{=}O \\ R.C{\equiv}N{=}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.C{=}N{-}O \\ | \quad\quad | \\ R.C{=}N{-}O \end{matrix}$$

In der Tat ist denn auch die Frage, ob die Glyoximperoxyde wirklich Derivate des Wasserstoffsuperoxyds sind, trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete noch niemals in den Rahmen einer näheren Betrachtung gezogen worden.

Gegen diese hergebrachte Annahme einer Peroxydstruktur erheben sich nun doch andererseits gewichtige Bedenken.

Zunächst erscheint es sehr merkwürdig, dafs die sonst ziemlich labile Atomverkettung

$$-O-O-$$

sich überhaupt an der Bildung eines solchen heterocyclischen Ringsystems beteiligen kann. Jedenfalls müfste man bei Annahme einer derartigen Bindung der beiden im Glyoximperoxydring vorhandenen Sauerstoffatome erwarten, dafs die Glyoximperoxyde sich in bezug auf Labilität und Oxydationsvermögen den übrigen Peroxyden anschliefsen würden, die diese Eigenschaften auch bei ihren relativ indifferentesten Vertretern [Diäthyl-,[1]) Dibenzoylperoxyd[2])] noch deutlich erkennen lassen. Zu dieser Vermutung wäre man um so eher berechtigt, als eine Verbindung, die das hier behauptete Stickstoff-Sauerstoffskelett —N—O—O—N— nachweislich besitzt, das Ammoniumperoxyd, sich durch eine ganz aufserordentliche Unbeständigkeit auszeichnet.[3])

Nun hat man bei den Glyoximperoxyden noch in keinem Fall auch nur eine Spur von oxydierender Wirkung, dagegen sehr oft eine auffallende Beständigkeit und Indifferenz feststellen können.

---

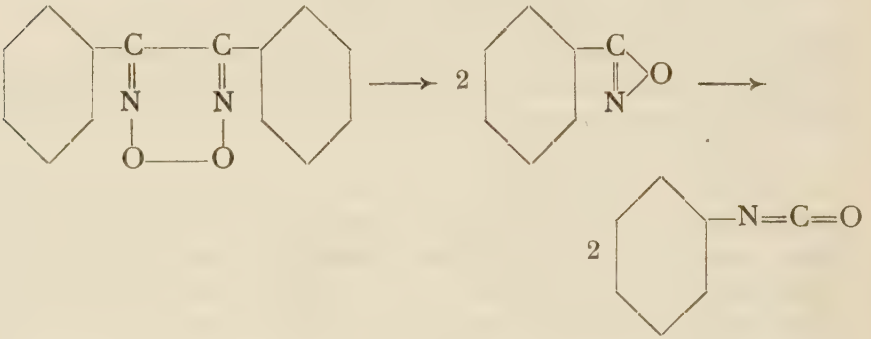
1) v. Baeyer und Villiger, B. 33, 3387.

2) Vanino, B. 30, 2003.

3) Melikow und Pissarjewsky, B. 30, 3144; 31, 152 u. 446; Ztschrft. anorg. Ch. 18, 69.

Gegen Säuren, selbst gegen konzentrierte, sind sie fast durchweg sehr beständig, und die stabilsten Verbindungen unter ihnen, Diphenyl- und Dimethylglyoximperoxyd,[1]) werden auch von Alkalien oder Ammoniak bei längerem Kochen nicht oder nur kaum angegriffen; jenes ist sogar gegen starke Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Schwefelammon oder Jodwasserstoff bei 100° noch widerstandsfähig.[2])

Nur beim Vergasen erleiden diese beiden Glyoximperoxyde,[3]) ebenso wie das ihnen ähnliche Methyläthylglyoximperoxyd, Zersetzung, und zwar unter Bildung von Cyansäureestern. Aber gerade diese, beim Diphenylglyoximperoxyd quantitativ[4]) verlaufende Umwandlung, die wohl durch die intermediäre Entstehung von Nitriloxyden erklärt und demnach als die Umkehrung der oben geschilderten Bildungsweise betrachtet werden kann:



läfst sich mit der Annahme einer Peroxydstruktur überhaupt nicht vereinigen; denn dann würde man hier jedenfalls, wie z. B. bei den Persulfaten und Percarbonaten, die beim Erhitzen glatt in Pyrosulfate und Carbonate übergehen, die Abspaltung von Sauerstoff erwarten müssen.

Zu den hier angeführten Einwänden gegen die bisher angenommene Konstitution der Glyoximperoxyde gesellt sich nun die sehr auffällige Tatsache, dafs auch ihre Bildungsweisen — abgesehen von der Polymerisation der Nitriloxyde — so vollkommen von denen der echten Peroxyde und ihrer Muttersubstanz, des Wasserstoffsuperoxydes, abweichen.

---

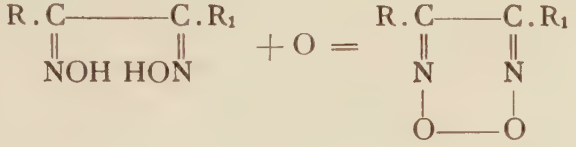
1) Scholl, B. 23, 3498.
2) Auwers u. V. Meyer, B. 21, 807; Beckmann, B. 22, 1595.
3) Gabriel u. Koppe, B. 19, 1145; Scholl, B. 23, 3490.
4) Gabriel u. Koppe, a. a. O.

Die Entstehung der echten Peroxyde beruht nämlich, wenn man von den erwähnten elektrolytischen Vorgängen absieht, sonst ausschliefslich auf der Anlagerung irgend welcher Radikale (z. B. Triphenylmethyl) oder von Wasserstoff an molekularen Sauerstoff. Es ist also hierbei die Sauerstoffkette

—O—O—

von Anfang an vorhanden und wird nicht erst erzeugt. Daher hat man niemals durch Oxydation von Wasser oder von Hydroxylverbindungen zu Wasserstoffsuperoxyd oder zu Derivaten davon gelangen können.

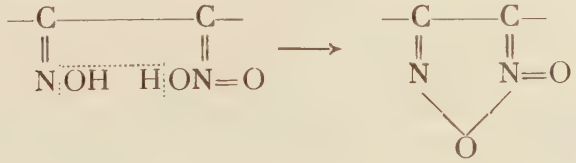
Dieser Fall läge aber bei Annahme der bisherigen Formulierung vor in der Entstehung von Glyoximperoxyden durch Oxydation der 1,2-Dioxime



er würde also eine ganz einzig dastehende Ausnahme bilden.

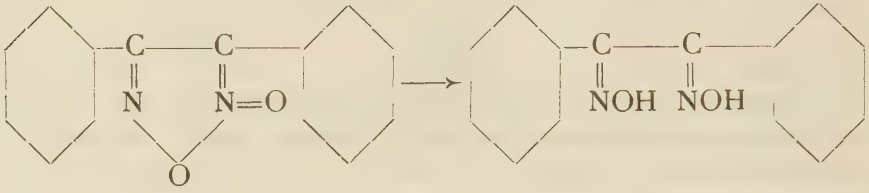
Die Peroxydformel wird daher allein durch diese Bildungsweise schon höchst unwahrscheinlich gemacht. Sie erscheint aber vollkommen ausgeschlossen bei Berücksichtigung der Tatsache, dafs sich auch durch Wasserabspaltung — aus den oben erwähnten Nitroximen — Glyoximperoxyde bilden können.

Diese Tatsache führte Wieland im Zusammenhang mit den übrigen, angeführten Gründen zu der Annahme einer neuen Konstitutionsformel der Glyoximperoxyde, welche sie als am Stickstoff oxydierte Furazane auffafst und damit ihre Entstehung aus den Nitroximen als eine Art von Lactonisierung gut erklärt:[1])



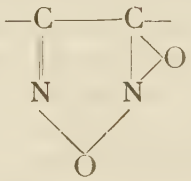
1) A. 329, 241.

Die Möglichkeit, daſs den Glyoximperoxyden eine derartige Konstitution zukommen könnte, erwähnt neuerdings auch Werner, da sich diese mit der Bildung des amphi-Benzildioxims bei der Reduktion des Diphenylglyoximperoxyds besser vereinigen lasse als die bisherige Formulierung:[1])

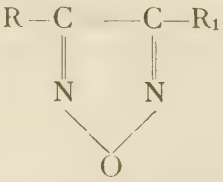


Argumente für die neue Konstitutionsformel.

Die Frage nach der Konstitution der Glyoximperoxyde wurde nun durch die Untersuchung verschiedener Vertreter dieser Reihe einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die hierbei aufgefundenen Tatsachen beweisen einwandsfrei, daſs die so unwahrscheinliche Peroxydformel endgültig aufgegeben und durch die Wielandsche Formulierung ersetzt werden muſs, nur daſs vermutlich der auſsen sitzende Sauerstoff nicht an einem fünfwertigen Stickstoffatom, sondern brückenartig gebunden ist:



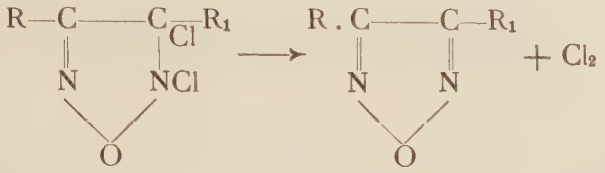
Es gelang nämlich, den durch diese Konstitutionsformel postulierten nahen Zusammenhang mit den Dioximanhydriden, den Furazanen,



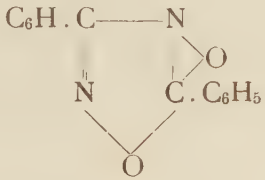
durch einige neue Reaktionen sicher nachzuweisen, die sich gleichzeitig durch die bisherige Auffassung der Glyoximperoxyde nicht mehr erklären lassen.

1) Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 260.

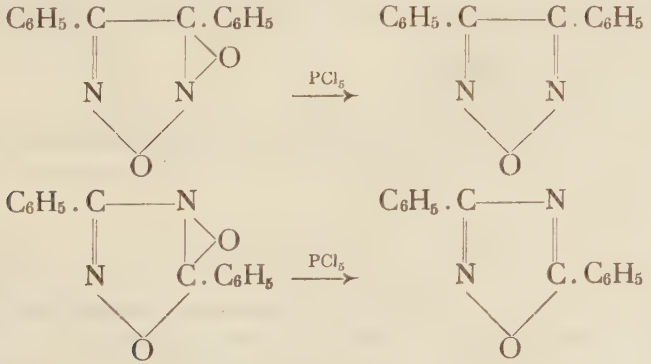
Es ist dies zunächst die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glyoximperoxyde bei etwa 100°, wodurch diese glatt, unter gleichzeitiger Chlorentwicklung, in die entsprechenden Furazane übergeführt werden. Die Chlorentwicklung ist hierbei wohl durch die Zersetzung eines primär gebildeten Chlorstickstoffs zu erklären:



Dafs das ausgetretene Sauerstoffatom an der Bildung des Heteroringes beteiligt gewesen sei, erscheint einmal wegen des glatten Reaktionsverlaufs ausgeschlossen, sodann aber auch wegen der ganz auffallenden Analogie, die hier das Diphenylglyoximperoxyd mit einer isomeren Verbindung, dem Dibenzenyloxoazoxim,

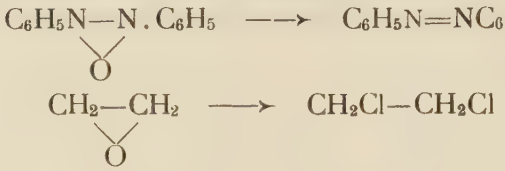


aufweist. Diese Verbindung, bei der ein Sauerstoffatom sicher extranuclear gebunden ist, wird nämlich durch Phosphorpentachlorid in genau derselben Weise zum Dibenzenylazoxim, dem Isomeren des Diphenylfurazans, reduziert:[1])



1) Wieland u. Bauer, B. 40, 1674.

Da nun eine analoge Reaktion auch beim Azoxybenzol[1]) und beim Äthylenoxyd[2]) eintritt, nur daſs sie in letzterem Falle beim Chloradditionsprodukt, dem Äthylenchlorid, stehen bleibt,



so dürfte man Phosphorpentachlorid geradezu als ein typisches Erkennungsmittel für brückenartig gebundenen Sauerstoff betrachten können. —

Schon früher sind Glyoximperoxyde zu Furazanen reduziert worden, und zwar meist durch Zinnchlorür,[3]) in einem Falle (Diphenylglyoximperoxyd) durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur,[4]) in einem weiteren (Isosafrolglyoximperoxyd) durch Erhitzen mit Schwefelphosphor.[5]) Da jedoch jene Reaktionen bei Gegenwart von Wasser verlaufen, wodurch sich, wie beim Reduktionsverfahren von Angeli, zunächst auch Dioxime gebildet haben können, und die Reduktion mit Schwefelphosphor bei hoher Temperatur ausgeführt wurde, scheinen sie an sich noch nicht einwandsfrei genug, um Schlüsse auf sie zu gründen. Erst im Verein mit der neuen Reduktion durch Phosphorpentachlorid, die sich nunmehr als eine weitere allgemeine Reaktion von Glyoximperoxyden derjenigen von Angeli anreiht, erlangen sie Beweiskraft.[6])

Auffälligerweise scheint die Umkehrung hiervon, die Oxydation von Furazanen zu Glyoximperoxyden, nicht realisierbar zu sein. So wurde Diphenylfurazan selbst durch Carosche Säure nicht ver-

---

1) Werigo, A. 165, 202.

2) Würtz, A. ch. [3] 69, 317 u. 355.

3) Toennies, B. 13, 1847; Auwers u. V. Meyer, B. 21, 806; Angeli, B. 25, 1957; Angeli u. Bartolotti, G. 22, 2, 498, u. Malagnini, G. 24, 2, 11.

4) Auwers u. V. Meyer, a. a. O.

5) Angeli, G. 22, 2, 483.

6) Auf anderen Wegen konnten bisher Glyoximperoxyde nicht zu Furazanen reduziert werden. Die Notiz in Richters Lehrbuch der organischen Chemie (1906) Bd. II S. 695 u. 928, daſs die Glyoximperoxyde durch Behandeln mit Alkalien in Furazane übergehen können, ist unrichtig, ebenso auch die Angabe von Ulpiani (G. 35, 2, 11), daſs Wolff Dimethylglyoximperoxyd durch konzentrierten Ammoniak in Dimethylfurazan übergeführt habe.

ändert. Ebenso wenig hatte bereits Koreff das Anhydrid des o-Naphtochinondioxims,[1]) Toennies das Methylanisylfurazan[2]) oxydieren können.

Schon aus dieser glatten Reduzierbarkeit der Glyoximperoxyde geht ihre nahe Verwandtschaft mit den Furazanen deutlich hervor. Noch viel prägnanter zeigt sich diese bei dem Vergleich ihrer einzelnen Glieder, bei dem wir einen nahezu vollständigen Parallelismus in allen chemischen Eigenschaften antreffen, höchstens mit der Einschränkung, dafs die Glyoximperoxyde als die sauerstoffreicheren Verbindungen dabei den entsprechenden Furazanen durchweg an Beständigkeit etwas nachstehen.

Bei den Glyoximperoxyden tritt in ganz derselben Weise, wie bei den Furazanen und einer weiteren, mit diesen verwandten heterocyclischen Gruppe, den Isoxazolen, die merkwürdige Erscheinung auf, dafs die disubstituierten Verbindungen sich im allgemeinen durch grofse Beständigkeit, die monosubstituierten durch eine ebenso grofse Labilität auszeichnen. Bei dieser zweiten Reihe erfolgt mit gröfster Leichtigkeit, unter dem Einfluſs von Alkalien sogar schon in der Kälte, Ringöffnung und vollständige Umlagerung.

Auch innerhalb dieser zwei Reihen, den Mono- und den Disubstitutionsprodukten, ergibt sich zwischen Glyoximperoxyden und Furazanen grofse Übereinstimmung. Bei beiden Körperklassen stuft sich nämlich die Stabilität der einzelnen Glieder in ganz gleicher Weise je nach der Beschaffenheit der Substituenten ab, von denen Alphyl und Aryl auf der einen, Karboxyl auf der anderen Seite die Extreme bilden. Den höchst indifferenten Verbindungen Diphenylglyoximperoxyd und Diphenylfurazan stehen daher die äufserst labilen Dicarbonsäuren gegenüber, die durch ihre Tendenz, sich unter Kohlensäureverlust in Monocarbonsäuren umzuwandeln, bereits den Übergang zu den Monosubstitutionsverbindungen bilden.[3])

Bei den monosubstituierten Furazanen und Isoxazolen führt nun die Ringaufspaltung zu Cyanisonitrosoverbindungen[4]) und zu Cyanketonen:[5])

---

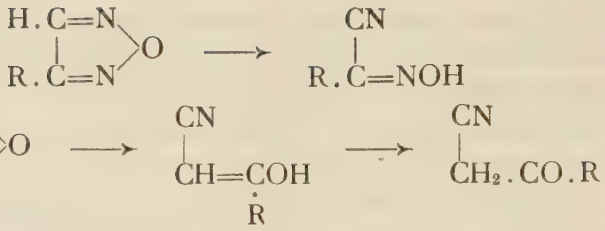
1) B. 19, 182.

2) B. 13, 1847.

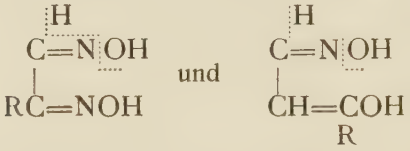
3) Über Furazandicarbonsäure s. Wolff, B. 28, 72.

4) Wolff, A. 260, 96; Wolff u. Gans, B. 24, 1165; Russanow, B. 24, 3507.

5) Claisen u. Stock, B. 24, 130.



In beiden Fällen hat man wohl als Zwischenstufe die Bildung eines Aldoxims



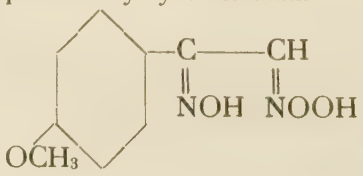
anzunehmen, das dann unter Wasserabgabe in das entsprechende Nitril übergeht.

Wenn nun wirklich eine Verwandtschaft zwischen Furazanen und Glyoximperoxyden vorhanden ist, so mufs auch bei dieser Reihe die Aufspaltung der monosubstituierten Glieder in ähnlicher Weise verlaufen. Es ist daher zu erwarten, dafs sich hierbei die den eben erwähnten Aldoximen entsprechenden Hydroxamsäuren bilden:

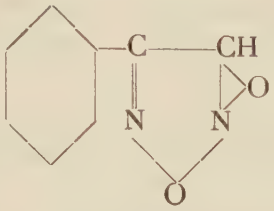
Der Nachweis, dafs die Aufspaltung monosubstituierter Glyoximperoxyde tatsächlich unter Bildung derartig konstituierter Hydroxamsäuren verläuft, bildet den wichtigsten Teil der vorliegenden Untersuchung.

Aufspaltung des Glyoximperoxydringes.

Nachdem einige Versuche zur Darstellung des p-Anisylglyoximperoxyds aus dem p-Methoxystyrolnitroxim



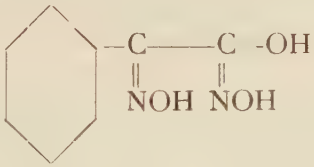
mifsglückt waren, da dieses Nitroxim in auffallendem Gegensatz zu seinen höheren Homologen, z. B. dem oben erwähnten Anetholnitroxim, keine Neigung zur Wasserabspaltung besitzt, wurde das von Scholl entdeckte Phenylglyoximperoxyd[1])



als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Ringöffnung gewählt.

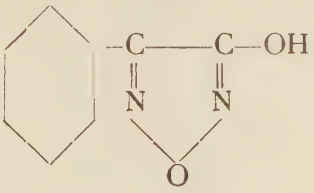
Schon der Entdecker hatte die grofse Unbeständigkeit dieser Verbindung gegen Alkalien festgestellt, ohne jedoch in den erhaltenen, gelben, höchst zersetzlichen, alkalischen Lösungen irgendwelche primäre Spaltungsprodukte zu fassen.

Auch jetzt gelang es nicht, aus diesen alkalischen Lösungen, die, wie gefunden wurde, die charakteristischen Hydroxamsäurereaktionen zeigten, die bei der Ringöffnung zunächst entstehende, offenbar äufserst empfindliche Verbindung in freiem Zustand zu isolieren, doch konnte ihre Konstitution auf indirektem Wege mit aller Gewifsheit als die der hier zu erwartenden Oximidobenzoylformhydroxamsäure



bestimmt werden.

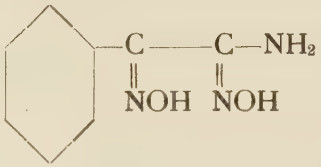
Es wurde nämlich festgestellt, dafs bei der Einwirkung des Alkalis auf das Phenylglyoximperoxyd in erster Phase intramolekulare Umlagerung zu einer Hydroxylverbindung, dem bisher noch unbekannten Phenyloxyfurazan,



1) B. 23, 3503.

eintritt und dafs erst dieses und nicht, wie zuerst vermutet wurde, das Phenylglyoximperoxyd selbst, im weiteren Verlauf der Reaktion zu einer Hydroxamsäure aufgespalten wird. Es leuchtet ein, dafs bei dieser — rasch durch ätzendes, verhältnismäfsig langsam durch kohlensaures Alkali erfolgenden — Ringöffnung zunächst nur die Oximidobenzoylformhydroxamsäure entstehen kann, deren Anhydrid ja das Phenyloxyfurazan ist.

Diese Annahme wird nun zur Gewifsheit erhoben durch die Tatsache, dafs das Phenylglyoximperoxyd beim Behandeln mit Ammoniak in ganz genau entsprechender Weise verändert wird. Wie der eben geschilderte Reaktionsverlauf im Effekt einfach auf eine Addition von Wasser hinausläuft, so erfolgt hier in ganz gleicher Weise Anlagerung von Ammoniak, d. h. unter Bildung des der Hydroxamsäure entsprechenden Amidoxims, des Phenylamidoglyoxims

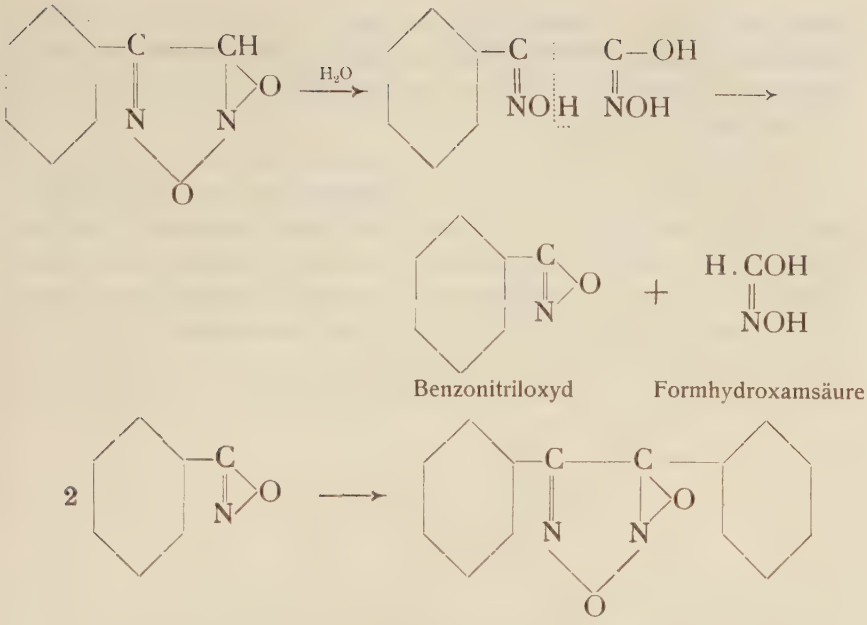


dessen Konstitution direkt mit aller Schärfe bewiesen wurde.

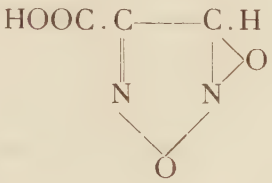
Ebenso wie Ammoniak scheinen übrigens auch seine Abkömmlinge, die Amine, von Phenylglyoximperoxyd unter Ringsprengung addiert zu werden.

Die geschilderte Aufspaltung des Phenylglyoximperoxyds zur Oximidobenzoylformhydroxamsäure findet nun nicht nur unter dem Einfluls von Alkalien, sondern auch schon, wiederum in völliger Übereinstimmung mit dem Verhalten der monosubstituierten Furazane und Isoxazole, beim Kochen mit Wasser statt. Hierbei erfolgt jedoch in der Hitze sehr bald unter Auftreten eines stechenden Geruches, wie von Benzonitriloxyd, eine tiefer greifende Zersetzung, bei der dann in höchst merkwürdiger Reaktion Diphenylglyoximperoxyd und daneben wahrscheinlich Formhydroxamsäure gebildet werden.

Man ist zur Erklärung dieser Tatsache gezwungen, eine vollkommene Aufspaltung in Benzonitriloxyd, das sich dann sofort zu Diphenylglyoximperoxyd polymerisiert, und Formhydroxamsäure anzunehmen:



Auch die beim Abbau des Glyoximperoxyddicarbonesters entdeckte Monocarbonsäure



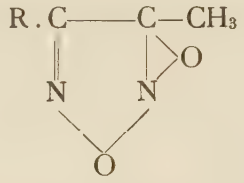
zeichnet sich wie das Phenylglyoximperoxyd durch ihren leichten Übergang in die entsprechende Hydroxamsäure beim Behandeln mit Alkalien oder Kochen mit Wasser aus.

Diese Entstehung von Hydroxamsäuren bei der Aufspaltung monosubstituierter Glyoximperoxyde liefert nun auch die Erklärung für die schon lange bekannte Tatsache, dafs Phenylglyoximperoxyd,[1]) Dibenzoylglyoximperoxyd[2]) und der Glyoximperoxyddicarbonester[3]) beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur Hydroxyl-

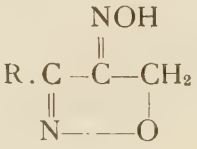
1) Scholl, B. 23, 3504.
2) Holleman, R. 11, 273; B. 26, 1403.
3) Pröpper, A. 222, 59.

amin abspalten. Dagegen wurde das nach der alten Formulierung zu erwartende anorganische Spaltungsstück, Aminoperoxyd $H_2N—O—O—NH_2$, oder seine Zerfallprodukte hierbei in keinem Fall angetroffen.

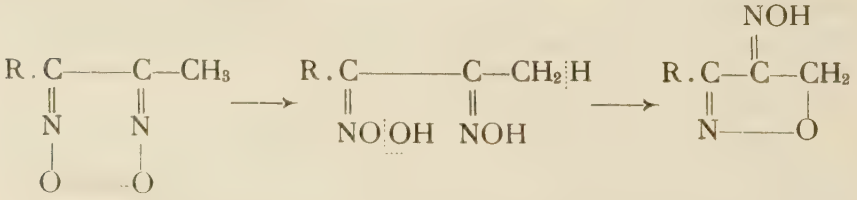
Zwischen den mono- und den disubstituierten Glyoximperoxyden existiert nun, wie Angeli zeigte, noch eine Übergangsreihe, die, im übrigen äufserst stabil, sich durch eine grofse Empfindlichkeit gegen Alkali auszeichnet. Es sind dies die von diesem Forscher aus Isosafrol und anderen ungesättigten Phenoläthern durch Addition nitroser Gase gewonnenen Glyoximperoxyde



die durch alkoholisches Kali in alkalilösliche Isomere übergeführt werden.[1]) Für diese hatte Angeli die Konstitution:



abgeleitet, und ihre Entstehung hatte er sich durch eine vorübergehende Öffnung des Glyoximperoxydringes und erneute Wasserabspaltung vorgestellt[2]):



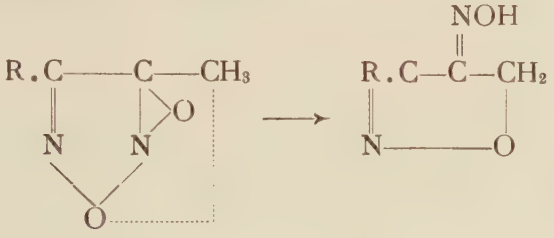
Für die Annahme einer derartigen Aufspaltung liegen nun aber nicht die geringsten Anhaltspunkte vor. Denn ein Versuch, ein

1) S. die zitierten Arbeiten von Angeli.
2) G. 24, 2, 63.

solches hypothetisches Zwischenprodukt durch sofortiges Methylieren der aus dem Anisylmethylglyoximperoxyd gewonnenen alkalischen Lösung festzulegen, schlug fehl; es wurde dabei bereits das Methylderivat des fertig gebildeten Umwandlungsproduktes erhalten, bei dem ich im übrigen die Angaben von Angeli bestätigen konnte.

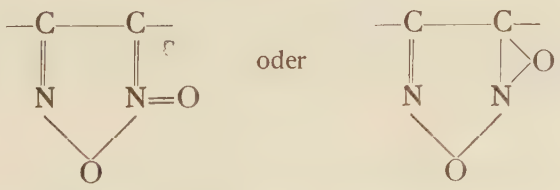
Da nun bei der Aufspaltung des Phenylglyoximperoxyds niemals derartige Zwischenkörper oder etwaige Umwandlungsprodukte davon festgestellt wurden, muſs die Angelische Hypothese sogar direkt als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Unter Zugrundelegung der neuen Konstitutionsformel könnte man sich die Umlagerung dieser Reihe von Glyoximperoxyden vielleicht folgendermaſsen vorstellen:



Die neu aufgefundenen Tatsachen, der leichte Übergang von Glyoximperoxyden in Furazane und vor allem die Ergebnisse der Ringaufspaltung, sind mit der Peroxydformel absolut unvereinbar. Sie beweisen ferner, daſs die beiden Sauerstoffatome des Glyoximperoxydringes nicht gleichartig gebunden sein können und machen die aus dem Vergleich mit den Furazanen entspringende Annahme, daſs hier nahe konstitutionelle Beziehungen herrschen müssen, zur völligen Gewiſsheit.

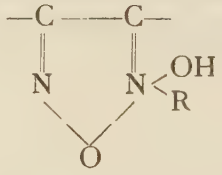
Aus diesen Gründen, die sich den oben angeführten Einwänden gegen die Annahme einer Peroxydstruktur anschlieſsen, erscheint tatsächlich die Wielandsche Formulierung



allein geeignet zu sein, von dem Verhalten der Glyoximperoxyde Rechenschaft zu geben.

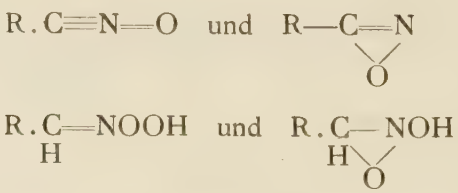
Von diesen beiden möglichen Formen mufs wohl die zweite, wie schon erwähnt, bevorzugt werden, da sie die oben geschilderten Reaktionen, die Reduktion zu den Furazanen und vor allem den Übergang monosubstituierter Glyoximperoxyde in Hydroxamsäuren, besser erklärt.

Zu diesen Gründen gesellt sich nun noch die Tatsache, dafs die Glyoximperoxyde mit Alkylmagnesiumhalogenen nicht reagieren. Eine Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff hätte hier vermutlich den Anlafs zur Bildung von Hydroxylverbindungen



oder Abbauprodukten davon gegeben. Das Ausbleiben der sog. Grignardschen Reaktion macht bei den Glyoximperoxyden die brückenartige Bindung des extranuclearen Sauerstoffs sehr wahrscheinlich und stellt sie in Parallele mit dem unter den üblichen Bedingungen ebenfalls nicht mit Organomagnesiumverbindungen reagierenden Stickoxydul.[1])

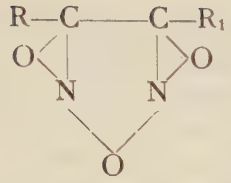
Die Existenz von zwei Konkurrenzformeln erinnert im übrigen an die ganz ähnlichen Verhältnisse bei den Nitriloxyden und vor allem bei den Isonitrokörpern:



Mit der Aufgabe der bisherigen Konstitutionsformel mufs dann natürlich auch die Bezeichnung „Glyoximperoxyde“ fallen. Die nahen Beziehungen zu den Furazanen dürften vielleicht am kürzesten durch die Benennung Oxofurazane oder Furoxane wiedergegeben werden.

Die neue Konstitutionsformel würde nun an sich noch die Möglichkeit zulassen, dafs es noch sauerstoffreichere Verbindungen

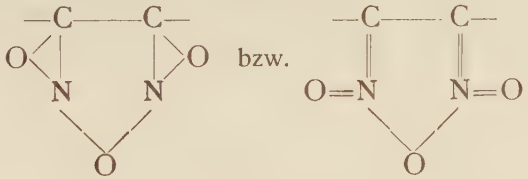
1) Wieland, Privatmitteilung.



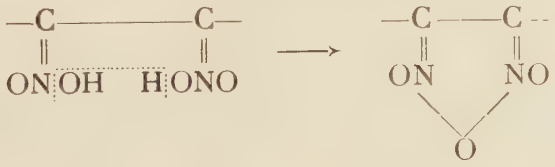
geben könnte. Dies ist aber schon aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, da doch die Furoxane häufig als Endprodukte bei Oxydationen entstehen und fast ausnahmslos auch gegen starke Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat, rauchende Salpetersäure) sehr beständig sind.

Ferner weist die Tatsache, daſs die Furoxane den entsprechenden Furazanen an Beständigkeit bei aller sonstigen Ähnlichkeit durchweg nachstehen, darauf hin, daſs der Zusammenhalt des Ringes hier schon unter einer gewissen inneren Spannung stattfindet. Dies zeigt sich besonders deutlich bei dem Vergleich der beiden Dicarbonsäuren, von denen die Furazandicarbonsäure noch in fester Form erhalten werden kann, die Furoxandicarbonsäure dagegen nur in Lösung — und auch hier nur vorübergehend — haltbar ist.

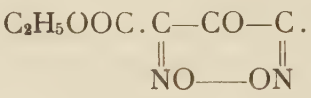
Man darf daher wohl vermuten, daſs die zur Herstellung der Atomverkettung



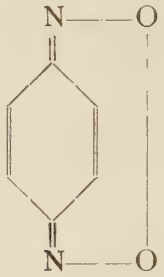
benötigte innere Spannung einen noch erheblich höheren Betrag annehmen würde, und daraus auf die Nichtexistenzfähigkeit oder auf eine aufserordentliche Labilität derartiger Verbindungen schliefsen. Einen experimentellen Anhalt für diese Vermutung könnte die Untersuchung der leider schwer zugänglichen 1,2-Dinitrokörper liefern, deren Anhydride die angegebene Struktur besitzen müſsten:



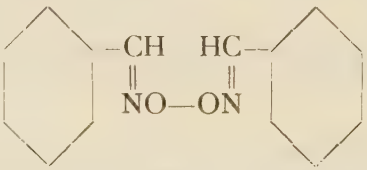
Durch den hier erbrachten Nachweis, daſs die bisher gültige Konstitutionsformel der Glyoximperoxyde nicht mehr aufrecht zu erhalten ist, fällt nun auch der Grund fort, bei einigen anderen Verbindungen eine Peroxydstruktur anzunehmen, die ihnen doch wohl nur aus Analogiegründen zuerteilt war, z. B. bei dem aus Acetondicarbonester und rauchender Salpetersäure erhaltenen Ester[1])



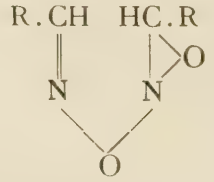
und bei dem Oxydationsprodukte des p-Chinondioxims[2])



Vor allem gilt dies von den Aldoximperoxyden, die, wie oben geschildert, bei der gelinden Oxydation aromatischer Aldoxime entstehen und durch weitere Oxydation in Furoxane übergehen können,[3]) z. B.



Bei diesen würde die Konstitutionsformel



1) Henry und v. Pechmann, B. 26, 997.
2) Nietzky u. Kehrmann, B. 20, 615; cf. Angeli, G. 24, 2, 61.
3) Beckmann, B. 22, 1590.

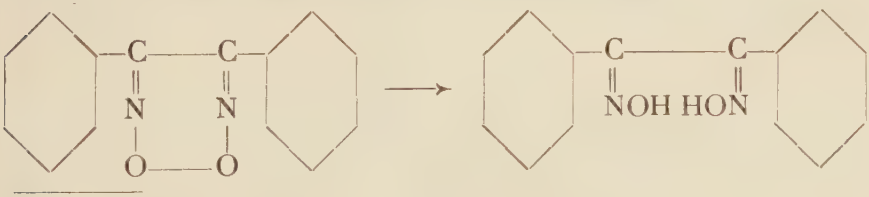
auch ihren leichten Übergang in Azoxime verständlich machen. Es wäre dies einfach eine Art von Beckmannscher Umlagerung, wie sie ja sogar bei dem sonst so überaus beständigen Diphenylfurazan eintreten kann.[1])

Aus der nunmehr aufgeklärten Konstitution der Glyoximperoxyde oder Furoxane würde man endlich noch einen weiteren Schluſs zu ziehen versucht sein, nämlich zur Aufklärung der bisher noch recht dunklen Isomerieverhältnisse unter den 1,2-Dioximen.

Während von diesen nämlich bei der Oxydation sämtliche Stereoisomerie[2]) in gleicher Weise in die entsprechenden Furoxane übergeführt werden, wird umgekehrt bei der Reduktion der Furoxane stets ein ganz bestimmtes Dioxim erhalten, dessen Konfiguration demnach, wie schon Angeli hervorhob,[3]) mit der Konstitution des Furoxanringes in gesetzmäſsigem Zusammenhang stehen muſs.

Nun ist aber bis jetzt die Struktur gerade dieser durch Reduktion zu erhaltenden Dioxime noch vollkommen streitig. Denn demselben, aus dem Diphenylfuroxan gewonnenen γ-Benzildioxim, von dem durch Analogieschluſs die Konfiguration der übrigen ebenso dargestellten Dioxime abgeleitet wurde, kann man sowohl die syn- als auch die amphi-Form zuerkennen, je nachdem, ob man sich bei der Konfigurationsbestimmung nach der hier ganz besonders ausgeprägten Tendenz zur Furazanbildung[4]) oder nach den Ergebnissen der Beckmannschen Umlagerung[5]) richtet.

Auf Grund der Peroxydformel der Furoxane hatte Angeli sich zugunsten der syn-Form entschieden, welche mit ihr auch in der Tat in guter Übereinstimmung stehen würde:



1) Dodge, A. 264, 181.

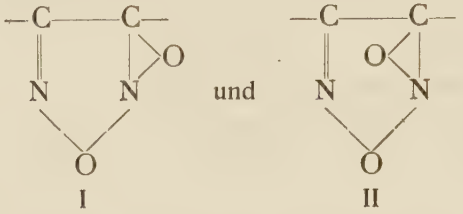
2) Auwers u. V. Meyer, B. 21, 804, 22, 717 und die zitierten Arbeiten von Angeli.

3) Angeli, G. 22, 2, 451; Boeris, G. 23, 2, 169; Werner u. Bloch, B. 32, 1975.

4) Hantzsch u. Werner, B. 23, 24.

5) Beckmann u. Köster, A. 274, 15. Siehe auch Werners Lehrbuch der Stereochemie S. 259.

Im Gegensatz zu der bisherigen gestattet jedoch die neue Konstitutionsformel der Furoxane nach dieser Richtung hin keinen Schluſs, da durch die angegebenen Versuchsergebnisse nichts über die Stellung des extranuclearen Sauerstoffatoms bewiesen ist. Diese könnte man sich nämlich sowohl aufserhalb als auch innerhalb des Furazanringes vorstellen:



I II

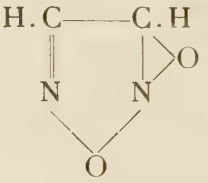
Von diesen würde I für die Entstehung der amphi-Form, II für die der syn-Form bei der Reduktion sprechen.

Nähme man übrigens das extranucleare Sauerstoffatom mit dem Kohlenstoffstickstoffsystem nicht fest verbunden an, sondern dächte es sich um dasselbe rotierend, so wäre bei der Reduktion die gleichzeitige Entstehung beider Formen zu erwarten, was der Erfahrung widerspricht.

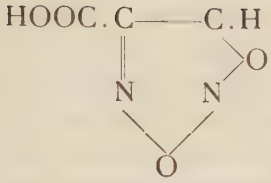
Die grofse Unsicherheit bei der Strukturbestimmung der 1,2-Dioxime wird demnach durch die Aufklärung der Konstitution der Furoxane leider nicht behoben.

3. Abbau des Furoxandicarbonesters.

Um durch Abbau zu einfacheren Furoxanen oder zur Muttersubstanz



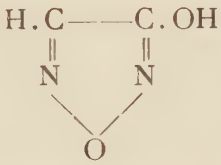
zu gelangen, erschien der aus Acetessigester und rauchender Salpetersäure in guter Ausbeute leicht zugängliche Dicarbonsäureester als das geeignetste Ausgangsmaterial. Nach zahlreichen, erfolglosen Versuchen glückte es endlich, den Abbau bis zur Furoxanmonocarbonsäure



durchzuführen.

In diesem Ziel berührt sich nun vorliegende, bereits im Januar 1905 begonnene Arbeit mit den inzwischen veröffentlichten, vom gleichen Ester ausgehenden Untersuchungen von Jovitschitsch[1]) und von Ulpiani,[2]) die beide bis zur Muttersubstanz, dem Glyoximperoxyd oder Furoxan selbst, vorgedrungen sein wollen.

Diese Chemiker führten jedoch den Abbau unter Bedingungen aus, unter denen hier, wie im vorigen Abschnitt besprochen wurde, der Furoxanring nicht mehr beständig sein kann, sondern sofort aufgespalten wird: Durch Behandeln mit überschüssigem Alkali (Jovitschitsch) oder durch Kochen mit Ammoniak und Wasser (Ulpiani). Daher erscheint es vollkommen ausgeschlossen, dafs diese Autoren, wie sie annehmen, das Glyoximperoxyd selber in der Hand gehabt haben, obwohl Jovitschitsch davon ein Silbersalz $Ag_2C_2N_2O_2$ (Ag- und N-Bestimmung), Ulpiani sogar die freie Verbindung analysiert hat. Dagegen ist es sehr wohl möglich, dafs der Ulpianische Körper, der nur einbasisch zu sein scheint[3]) und mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, das Anfangsglied der den Furoxanen isomeren Reihe der Oxyfurazane darstellt:



Dafs diese Verbindung das Furoxan nicht sein kann, erhellt übrigens auch schon daraus, dafs Ulpiani beim Abbau des Furoxandicarbonesters und seines Diamides gleichzeitig Verbindungen

---

1) A. 347, 233.

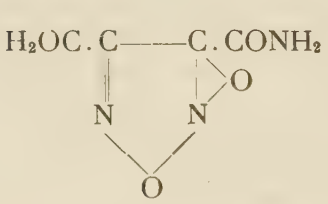
2) Rendiconti 1905, 171.

3) Leider hat Ulpiani die Darstellung dieser interessanten Verbindung bisher nur in einem Vortrag vor der römischen chemischen Gesellschaft mitgeteilt, ohne nähere experimentelle und analytische Daten anzugeben (s. Rendiconti 1905, 175 und Chemikerzeitung 1906, 41).

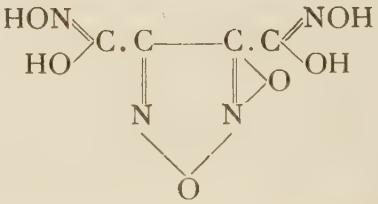
$C_3H_3N_3O_3$ isolierte, die den Furoxanring sicher nicht mehr enthalten und unter dem Namen Fulminursäuren als Polymerisationsprodukte der Knallsäure schon lange bekannt sind.[1])

In dem im folgenden beschriebenen Verfahren wurde nun ein Weg aufgefunden, bei dem der Furoxanring bestimmt intakt bleibt.

Hierbei wurde die Tatsache benutzt, daſs der Furoxandicarbonester, der in den meisten seiner Reaktionen das typische Verhalten eines stark negativ disubstitutierten Furoxans zeigt und demgemäſs in Berührung mit überschüssigem Alkali, beim Kochen mit Salzsäure, Wasser oder Ammoniak, ja selbst durch Amine[2]) unter Verlust des einen Substituenten und Aufspaltung einer vollkommenen Umwandlung anheimfällt, doch noch einige Eigenschaften eines normalen Säureesters aufweisen kann. So geben z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak oder Hydroxylamin in der Kälte die Estergruppen und nicht der Heteroring den Angriffspunkt ab, wodurch also hier in ganz normaler Weise ein Diamid und eine Dihydroxamsäure

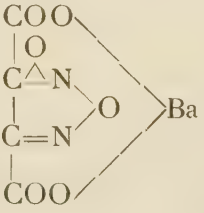


und



gebildet werden.

Der Abbau des Furoxandicarbonesters wurde nun ermöglicht durch die Entdeckung, daſs beim Behandeln mit der molekularen Menge Baryt in der Kälte ebenfalls nur die Estergruppen in Reaktion treten. Diese werden hierbei glatt verseift unter Bildung des wohlkristallisierten, aber besonders in kristallwasserfreiem Zustande sehr unbeständigen und höchst explosiven Baryumsalzes der Dicarbonsäure



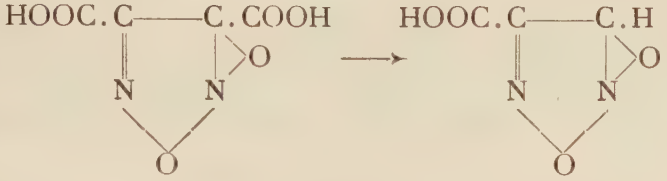
1) a. a. O. u. G. 35, 2, 7.

2) Bouveault u. Bongert, B. [3] 27, 1470. S. experimentellen Teil S. 73.

Dieses Baryumsalz bildet auf dem versuchten Abbau die erste Etappe.

Die ihm zugrunde liegende Furoxandicarbonsäure läfst sich, wie schon öfters erwähnt wurde, wegen ihrer enormen Zersetzlichkeit auch bei Anwendung der peinlichsten Vorsichtsmafsregeln nicht isolieren, obwohl ihre Entstehung beim Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure zu der gekühlten wäfsrigen Suspension des Baryumsalzes bestimmt nachgewiesen wurde.

Die grofse Unbeständigkeit der Furoxandicarbonsäure beruht auf ihrem Bestreben, Kohlensäure abzuspalten und dadurch in die Monocarbonsäure überzugehen, die dann leicht Aufspaltung erleidet:

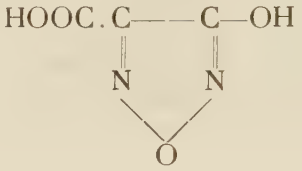


Die Ringöffnung tritt hier beim Behandeln mit Alkali oder beim schwachen Erwärmen der wäfsrigen Lösung sofort ein. Dagegen ist die Monocarbonsäure in saurer oder neutraler wäfsriger Lösung bei niederer Temperatur relativ stabil; auch hierin verhält sie sich also den übrigen Furoxanen analog.

Daher erklärt es sich, dafs bei raschem Ausäthern der wie oben aus dem Baryumsalz und Schwefelsäure erhaltenen Lösung und sofortigem Abdunsten des gar nicht erst getrockneten Äthers der Zerfall der Dicarbonsäure bei der Monocarbonsäure aufgehalten werden kann, die dabei quantitativ in reinem Zustand hinterbleibt.

Dafs die Verbindung tatsächlich als Furoxan und nicht etwa als irgend ein Umlagerungsprodukt betrachtet werden mufs, geht, abgesehen von der Entstehungsweise, aus der völligen Übereinstimmung ihrer Reaktionen mit denen der dicarbonsauren Baryumsalze hervor; vor allem entsteht auch hier mit Eisenchlorid keine starke — nur orangefarbene — Färbung, wohl aber, genau wie dort, beim Erwärmen, was auf eine dabei stattfindende Ringöffnung hinweist. Gleichzeitig mit dieser erfolgt beim Erwärmen der wäfsrigen Lösung noch weitere Kohlensäureabspaltung.

Von der Glyoximperoxydmonocarbonsäure Ulpianis, die dieser bei der Darstellung seines vermeintlichen Glyoximperoxyds als Zwischenprodukt isolierte und über die noch keine näheren Angaben vorliegen,[1]) unterscheidet sich die neue Verbindung durch ihren Schmelzpunkt (88—91° u. Z. gegen 125° u. Z.) ebenso von der isomeren Oxyfurazancarbonsäure[2])



von Hantzsch und Urbahn (Smp. 175°).

Durch Alkalien wird die Furoxancarbonsäure, die übrigens eine sehr starke Säure ist und z. B. Congopapier bläut, sofort in eine Hydroxamsäure umgelagert, wahrscheinlich von der Konstitution

die, wenn auch bisher nur in geringen Mengen, isoliert werden konnte.

Auf die Entstehung dieser Hydroxamsäure, deren Alkalisalze gelb gefärbt sind, ist auch der Umstand zurückzuführen, dafs die Furoxancarbonsäure beim Titrieren zwei Äquivalente Alkali zur Neutralisation verbraucht.

Die aufserordentliche Unbeständigkeit der Furoxandicarbonsäure, die Unmöglichkeit, sie in freiem Zustand zu isolieren, stehen in offenkundigem Widerspruch mit den Ergebnissen von Jovitschitsch. Dieser erhielt nämlich durch Verseifen des Furoxandicarbonesters mit konzentrierter Schwefelsäure einen kristallisierten Körper vom Smp. 96°, den er nach der Analyse eines Silbersalzes als Glyoximperoxyddicarbonsäure aussprach.[3]) —

Da die Furoxanmonocarbonsäure sehr leicht weiteren Kohlensäureverlust erfährt — der in den bisher beobachteten Fällen aller-

1) s. o.
2) B. 28, 764.
3) A. 347, 241.

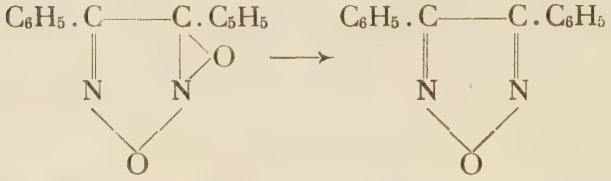
dings stets von einer Umlagerung begleitet war —, so ist damit vielleicht die Möglichkeit gegeben, beim Arbeiten in saurer oder neutraler Lösung zum Furoxan selbst oder einem einfachen Umwandlungsprodukt davon zu gelangen und so den Abbau des Furoxandicarbonesters zu Ende zu führen.

Wahrscheinlich werden sich auch bei der Furoxancarbonsäure die bei der Ringöffnung monosubstituierter Furoxane aufgefundenen Tatsachen gut verwerten lassen. Denn aus dem durch Behandeln mit Ammoniak entstehenden Amidoxim würde man möglicherweise durch Wasserabspaltung eine der vier bekannten Fulminursäuren erhalten können, womit für diese Säure ein einwandsfreier Konstitutionsbeweis geliefert wäre.

Experimenteller Teil.

1. Reduktion der Furoxane zu Furazanen mit Phosphorpentachlorid.

Diphenylfurazan aus Diphenylfuroxan (Diphenylglyoximperoxyd).



Erhitzt man Diphenylfuroxan mit etwas mehr als dem Doppelten der berechneten Menge (2 Mol.) Phosphorpentachlorid mit aufgesetztem Steigrohr im Ölbad, so tritt bei etwa 100° unter Chlorentwicklung lebhafte Reaktion ein. Die noch zwei Stunden auf 120° gehaltene Reaktionsmasse wird dann mit Eiswasser zersetzt, wobei sich das Diphenylfurazan zunächst als ein gelbliches Öl abscheidet, das nach zwölfstündigem Stehen gröfstenteils kristallisiert, dabei aber eine bräunliche Farbe angenommen hat. Nach dem Ausbreiten auf Ton und Trocknen im Vacuum wird die Verbindung dann aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren erhält man das Diphenylfurazan ganz rein in den charakteristischen grofsen, flachen Prismen vom Smp. 94°, die beim Erhitzen im Röhrchen Geruch nach Benzonitril und Phenylcyanat geben.[1])

0,1089 g gaben 12,0 ccm N (12°, 727 mm).

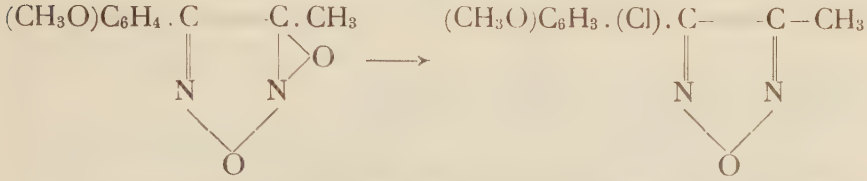
$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber.: N 12,61%.

Gef.: N 12,50%.

1) Dodge, A. 264, 180.

Die Oxydation des Diphenylfurazans zum Diphenylfuroxan mifslang. Eine stark aktive Lösung von Caroscher Säure, bereitet unter der Annahme einer etwa 33prozentigen Ausbeute aus 6,3 g Kaliumpersulfat und 7 g konzentrierter Schwefelsäure, wurden mit einer ätherischen Lösung von 1,1 g Diphenylfurazan drei Stunden geschüttelt und dann 36 Stunden stehen gelassen. Aus der Ätherlösung wurde das Diphenylfurazan unverändert zurückgewonnen (Smp. 93—94°). Zu dem gleichen negativen Ergebnis führte Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Diphenylfurazans mit einer wäfsrigen Lösung von Caroscher Säure auf dem Wasserbade.

Anisylmethylchlorfurazan aus Anisylmethylfuroxan (Anisylmethylglyoximperoxyd).



In Übereinstimmung mit den von Henry[1]) und neuerdings von Autenrieth und Mühlinghaus[2]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenoläther erhaltenen Ergebnissen tritt bei diesem Furoxan zugleich mit der Reduktion zum Furazan ein Chloratom in den aromatischen Kern ein.

3 g Anisylmethylfuroxan werden mit 6 g Phosphorpentachlorid (= 2 Mol.; dem Doppelten der berechneten Menge) mit aufgesetztem Steigrohr erwärmt. Wie beim Diphenylfuroxan tritt bei etwa 95° lebhafte Reaktion ein, die durch halbstündiges Erwärmen auf 100° vervollständigt wird. Beim Zersetzen der abgekühlten Reaktionsmasse mit Eis kommt das Anisylmethylchlorfurazan meist als ein nur geringe Neigung zum Kristallisieren zeigendes Öl heraus. Es wird daher zweckmäfsig durch Wasserdampfdestillation gereinigt, wobei es aus dem stets etwas nach Anisaldehyd riechenden Destillat in feinen weifsen Nädelchen (1,8 g) erhalten wird. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol-Gasolin erhält man die Verbindungen in harten, weifsen Tafeln von eigentümlichem Geruch, die nach nochmaligem Umkristallisieren konstant bei 79—81° schmelzen. die nach nochmaligem Umkristallisieren konstant bei 79—81° schmelzen.

1) B. 2, 710; Bull. de l'Acad. de Bruxelles [2] 28, 562.

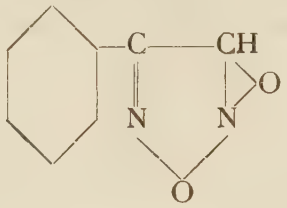
2) B. 39, 4098; 40, 744.

0,1860 g gaben 21,3 ccm N (14,5°, 713 mm).

$C_{10}H_9N_2O_2Cl$. Ber.: N 12,47%.
Gef.: N 12,60%.

2. Aufspaltung des Phenylfuroxans.

Das Phenylfuroxan (Phenylglyoximperoxyd)



wurde nach der etwas abgeänderten Vorschrift von Scholl[1]) durch Oxydation von Phenylglyoxim dargestellt.

Da ich bei Anwendung des Verfahrens von Russanow[2]) zur Herstellung von Phenylglyoxim aus Isonitrosoacetophenon in alkalischer Lösung stets sehr unscharf und etwa 30° zu tief schmelzende Produkte erhielt, zog ich es vor, die Oximierung dieser Verbindung direkt durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat in wäfsrig-alkoholischer Lösung vorzunehmen. Nach mehrstündigem Stehen wurde diese dann im Vacuum bei 30—40° stark eingeengt, das ausgeschiedene rohe Phenylglyoxim, das übrigens in Wasser merklich löslich ist, abfiltriert und nach dem Trocknen zweimal mit Chloroform ausgekocht.

Das Phenylglyoxim wurde dann nach Scholl in Portionen von je 5 g mit Stickstofftretroxyd oxydiert, mit der Abweichung jedoch, dafs je 2,8 g N_2O_4 (= dem Doppelten der berechneten Menge; Scholl 1,69 g) angewandt und etwa 10 Minuten unter Eiskühlung und dann die gleiche Zeit bei Zimmertemperatur in Berührung mit seinen absolut ätherischen Lösungen gelassen wurden. Dadurch wurden sowohl Ausbeute als auch Reinheit des Präparates — dem bei längerer Einwirkung des Stickstofftetroxyds allerdings braune Schmieren anhaften — verbessert, so dafs Behandeln mit Rohproduktes mit Chloroform, wie bei Scholl, nicht mehr nötig ist.

1) Ber. 23, 3503.
2) Ber. 24, 3501.

Zur völligen Reinigung kann man das Furoxan aber zweckmäfsig umkristallisieren, entgegen den Angaben Scholls, und erhält es so aus Methylalkohol oder Benzol-Gasolin in schönen farblosen Tafeln, die, wenn ganz rein, bei 95° unter schwacher Zersetzung schmelzen.

Da Scholl von dem Phenylfuroxan wohl eine Elementaranalyse, nicht aber eine Stickstoffbestimmung ausgeführt hatte, so wurde diese, zugleich zum Nachweis, dafs die mehrfach umkristallisierte Verbindung unzersetzt geblieben war, nachgeholt.

0,1063 g gaben 16,6 ccm N (11,5°, 713 mm).

$C_8H_6O_2N_2$. Ber.: N 17,28%.

Gef.: N 17,41%.

Das Phenylfuroxan färbt sich beim Aufbewahren, besonders in geschlossenen Gefäfsen, mit der Zeit gelblich und wird etwas schmierig.

Im übrigen ist die Verbindung jedoch bedeutend beständiger, als Scholl angibt. So tritt beim Kochen mit Alkohol erst nach einiger Zeit Zersetzung ein und zwar unter Abspaltung von Benzonitril, nicht von Benzaldehyd (Scholl). Von Säuren wird sie — ganz in Übereinstimmung mit den übrigen Furoxanen — nur langsam angegriffen; sie kann daher beim Abkühlen ihrer zum Sieden gebrachten salzsauren Lösung, wobei sie dann in schönen Kristallen herauskommt, oder durch Verdünnen ihrer konzentriert-schwefelsauren Lösung mit Wasser unverändert zurückerhalten werden.

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Furoxans keine Färbung.

Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 60° scheint das Phenylfuroxan in normaler Weise zum Phenylfurazan zu reduzieren; wenigstens deutet darauf der niedrige Schmelzpunkt (Zimmertemperatur), die Wasserdampfflüssigkeit und der eigenartige Geruch des — bisher nur in geringen Mengen dargestellten — weifsen Reaktionsproduktes.

Magnesiumhalogenalkyl erzeugt mit Phenylfuroxan eine gelbe Additionsverbindung, die sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad unter Braunfärbung zersetzt. Die beim Aufarbeiten des Versuchs erhaltenen Schmieren konnten nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Die konzentriert-schwefelsaure Lösung des Phenylfuroxans gibt mit Natriumnitrit keine Färbung, ebensowenig mit Phenol die Liebermannsche Reaktion.

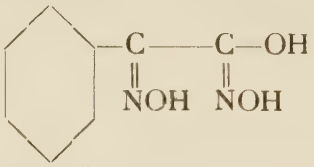
Das Furoxan besitzt, wie Scholl auch angibt, keine sauren Eigenschaften; es trat daher auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu seiner absolut-ätherischen Lösung keine Fällung ein.

a) Aufspaltung durch Alkalien.

Schon in kalter verdünnter Natronlauge löst sich das Phenylfuroxan unter Gelbfärbung rasch auf. Die alkalische Lösung ist höchst unbeständig; bereits nach kurzer Zeit beginnt sie sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Benzonitril und Isonitril zu trüben.

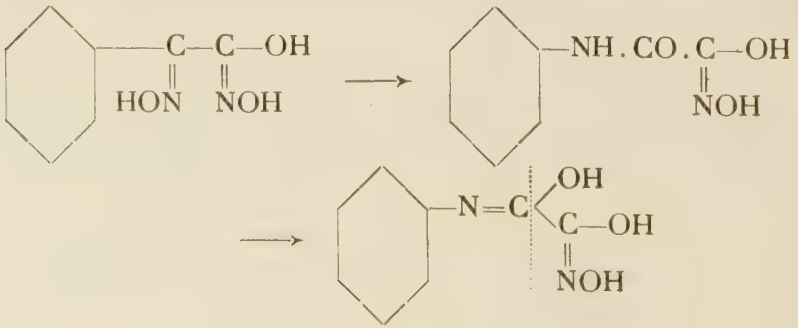
In der ursprünglichen Lösung ist das Natriumsalz einer Hydroxamsäure enthalten. Die Lösung der freien Säure, die durch vorsichtiges Ansäuern daraus gewonnen wurde, zeigte alle für diese Körperklasse charakteristischen Reaktionen. Sie gab mit Eisenchlorid eine rotbraune, auch gegen Mineralsäuren beständige Färbung, mit Kupferacetat einen schmutzig-grünen, schmierigen Niederschlag und liefs sich durch Äther nur geringe Mengen der Hydroxamsäure entziehen.

Jedoch gelang es auf keine Weise, die Säure selbst in kristallisiertem Zustand zu erhalten; immerhin konnte aber durch die weiter unten angeführten Versuchsergebnisse ihre Konstitution als die der Oximidobenzoylformhydroxamsäure



einwandsfrei festgelegt werden.

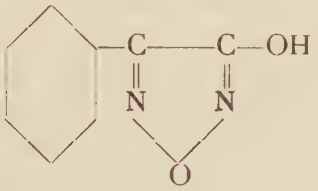
Die auf den ersten Blick sehr auffallende Abspaltung von Isonitril bei der Zersetzung dieser Hydroxamsäure liefse sich vielleicht auf folgende, der sog. Beckmannschen analoge, intramolekulare Umlagerung zurückführen:



Die zuerst gehegte Vermutung, daſs die Aufspaltung des Phenylfuroxans zum Phenylnitroacetonitril oder zu dessen Zersetzungsprodukt, dem Phenylnitromethan, geführt haben könnte, wurde für dieses durch das Ausbleiben der für primäre Nitrokörper charakteristischen Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure, für jenes durch die vollkommen abweichende Eisenchloridreaktion[1]) widerlegt.

Das Phenylfuroxan wird auch durch Natriumäthylat aufgespalten. Hierbei entsteht ein gelbes, auſserordentlich hygroskopisches Natriumsalz, das durch absoluten Äther in schönen Flocken aus dem alkoholischen Reaktionsgemisch ausgefällt wird. Die Zusammensetzung dieses Salzes, dessen wäſsrige Lösung beim vorsichtigen Ansäuern mit Kupferacetat einen schmutzig-grünen Niederschlag, mit Eisenchlorid Rotfärbung gibt, sich also wie die der Hydroxamsäure verhält, konnte noch nicht ermittelt werden.

Phenyloxyfurazan.



Durch kurzes Schütteln des Phenylfuroxans mit der berechneten Menge Kali (1 Mol.) in gut gekühlter, wäſsrig-alkoholischer Lösung und rasches, vorsichtiges Ansäuern wurde eine Verbindung erhalten, deren Schmelzpunkt um 11° höher lag (106°) und die bei längerer Einwirkung des Alkalis zu der obigen Hydroxamsäure aufgespalten wurde.

Die gleiche Verbindung, in der also ein Zwischenprodukt bei der Bildung der Hydroxamsäure vorliegt, erhält man besser und reiner bei Ersatz des ätzenden durch kohlensaures Alkali.

1 g Phenylfuroxan wird in 50 ccm Äther gelöst und mit einer eiskalten wäſsrigen Lösung von 0,7 g Natriumcarbonat (berechnet für 1 Mol. 0,67 g) in 20 ccm Wasser etwa eine Stunde lang durchgeschüttelt. Nach dem Abheben des Äthers wird dann die orangegelbe alkalische Lösung, in der das bereits in teilweiser Zersetzung — wie schwache Trübung und Isonitrilgeruch anzeigen — begriffene

---

1) Wislicenus u. Endres, B. 32, 1757.

Natriumsalz der Hydroxamsäure vorhanden ist, noch dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der vereinigten Auszüge und Absäuern des Äthers hinterbleibt das Zwischenprodukt als gelber fester Rückstand (0,8 g), der in Wasser nicht, in Alkohol, Äther, Aceton und Essigäther spielend, in Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer, in Gasolin sehr schwer löslich ist. Aus Benzol umkristallisiert, aus dem sie in farblosen, oft zu warzenförmigen Aggregaten angeordneten Nädelchen herauskommen, schmilzt die neue Verbindung bei 110—111° unter stürmischer Zersetzung, nachdem sie bei etwa 105° unter sich allmählich vertiefender Gelbfärbung begonnen hat, zu sintern.

Die Analysen stimmen auf ein Isomeres des Phenylfuroxans:

0,1118 g gaben 0,2422 g CO_2 und 0,0371 g H_2O,
0,1379 g gaben 22,4 ccm N (20°, 716 mm),
0,0906 g gaben 14,7 ccm N (14°, 720 mm).

$C_8H_6O_2N_2$. Ber.: C 59,26 H 3,70 N 17,28%.
Gef.: C 59,08 H 3,69 N 17,47; 18,07%.

Der Körper besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure und löst sich daher glatt in Ätzalkalien, aus denen er durch sofortiges Ansäuern unverändert zurückerhalten werden kann (Smp. 106°).

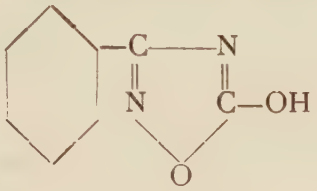
Seine alkoholische Lösung liefert mit wenig Eisenchlorid Olivbraunfärbung (der bei Anwendung der vorsichtig angesäuerten alkalischen Lösung ein dunkelbraunes schwer lösliches Eisensalz entspricht), und mit Kupferacetat eine grüne Lösung, aus der bei stärkerer Konzentration die rein grünen Flocken des Kupfersalzes herauskommen.

All diese Reaktionen deuten auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe. Vollends wird diese bewiesen durch die Bildung eines Acetats beim Schütteln mit Essiganhydrid.

Dies läfst, im Zusammenhang mit den Analysenergebnissen, der neuen Verbindung die Konstitution des Phenyloxyfurazans

zuerteilen.

Abgesehen von den genannten Reaktionen unterscheidet sich das Phenyloxyfurazan von dem isomeren Phenylfuroxan sehr charakteristisch durch sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid. Direkt mit diesem zusammengebracht, verpufft es lebhaft; auch bei Anwendung eines Verdünnungsmittels (wasserfreies Benzol), in dem erst die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol.) gelöst und dann das Oxyfurazan eingetragen wurde, zeigte sich die Heftigkeit der Reaktion durch ziemlich starke Erwärmung an. Der beim Abdunsten des Benzols hinterbleibende, scheinbar äufserst beständige, weifse Körper wurde noch nicht näher untersucht; er dürfte möglicherweise als das dem Oxyfurazan entsprechende Oxyazoxim

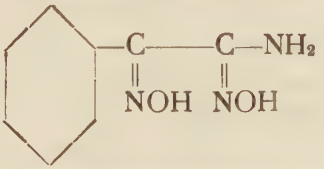


aufzufassen sein.

Das Phenyloxyfurazan ist ein recht unbeständiger Körper, der beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen sehr bald gelb und schmierig wird und beim Erwärmen auf dem Wasserbad rasch unter Braunfärbung verharzt. Äufserst zersetzlich ist er in alkalischer Lösung; schon nach ganz kurzer Zeit ist hier die Aufspaltung zur Hydroxamsäure eingetreten, die dann ihrerseits rasch unter Bildung von Benzonitril und Isonitril weiter zerlegt wird. Etwas beständiger ist das Phenyloxyfurazan gegen Alkalicarbonate, worauf ja überhaupt die Möglichkeit seiner Darstellung in der Untersuchung zugänglichen Mengen beruht; doch erfolgt auch hier mit der Zeit die gleiche Ringöffnung wie mit ätzenden Alkalien.

b) Aufspaltung durch Ammoniak.

Phenylamidoglyoxim (Oxim des Benzoylamidoxims).



0,5 g Phenylfuroxan, gelöst in 20 ccm Äther und gekühlt, wurden mit dem gleichen Volumen eiskalten, wäfsrigen Ammoniaks (ent-

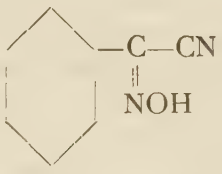
haltend 0,105 g NH_3 = 2 Mol.) versetzt und zwei Stunden geschüttelt. Nach dem Abheben des Äthers wurde dann die braunrötlich gefärbte ammoniakalische Lösung noch dreimal ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten an der Capillare hinterblieb ein gelbliches, beim Reiben fest werdendes Öl. Ausbeute 0,4 g.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff sehr, in Äther ziemlich, in Benzol, Chloroform und Gasolin schwer löslich. Sie läfst sich rein am besten durch Umkristallisieren aus Chloroform-Essigäther und zwar in Gestalt weifser, glänzender Blättchen erhalten und schmilzt, nachdem sie bei 140° begonnen hat zu sintern, bei 154°.

Als Amidoxim löst sich die Verbindung sowohl in Alkalien wie in Säuren auf und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Braunfärbung.

0,1094 g gaben 0,2147 g CO_2 und 0,0516 g H_2O,
0,1238 g gaben 26,1 ccm N (15°, 725 mm).
$C_8H_9N_3O_2$. Ber.: C 53,63 H 5,03 N 23,46%.
Gef.: C 53,52 H 5,24 N 23,54%.

Ein Versuch, die Verbindung durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oximidobenzoylcyanid



zu synthetisieren, scheiterte. Die teilweise Entstehung des Phenylamidoglyoxims konnte hierbei lediglich durch die braune Färbung, die eine Probe der 36 Stunden lang gekochten alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid gab, wahrscheinlich gemacht werden.

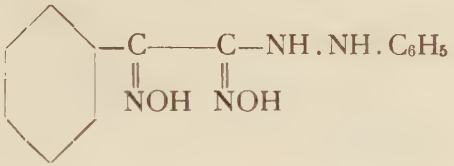
Dibenzoylderivat.

Die bei der Darstellung des Phenylamidoglyoxims zurückbleibende, ammoniakalische Lösung enthält noch eine beträchtliche Menge als Ammoniumsalz gelöst. Nachdem zunächst der in ihr gelöste Äther durch halbstündiges Absaugen an der Capillare entfernt war, wurde etwas verdünnte Sodalösung zugegeben und mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt.

Der hierbei erhaltene weifse Körper läfst sich aus Alkohol umkristallisieren, aus dem er in schönen, flimmernden Blättchen langsam herauskommt.

Die Analyse stimmt auf ein Dibenzoylphenylamidoglyoxim:
0,1020 g gaben 0,2550 g CO_2 und 0,0418 g H_2O.
0,0731 g gaben 7,1 ccm N (725 mm, 8,5°).
$C_{22}H_{17}N_3O_4$. Ber.: C 68,22 H 4,39 N 10,85%.
Gef.: C 68,18 H 4,55 N 11,16%.

Beim Versetzen der Benzollösung des Phenylfuroxans mit mit einigen Tropfen Phenylhydrazin fällt sehr bald ein sich mit der Zeit noch vermehrender, feinpulveriger, weifser Niederschlag aus unter gleichzeitiger Rötlichfärbung der Flüssigkeit. Der Körper schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 173° unter Aufschäumen, nachdem er bei 165° begonnen hat zu sintern. Er dürfte die dem Phenylamidoglyoxim entsprechende Phenylhydrazinverbindung



darstellen.

c) Aufspaltung durch Kochen mit Wasser.

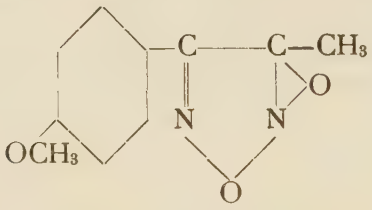
Beim Kochen des Phenylfuroxans mit Wasser erfolgte gleich zu Beginn Gasentwicklung und Auftreten eines äufserst stechenden Geruches — neben dem nach Benzonitril —, der lebhaft an das Benzonitriloxyd erinnerte. Bei längerem Kochen verschwand dieser wieder; dafür trat dabei, wohl infolge einer weitergehenden Zersetzung, sehr bald eine weifsliche, sich immer mehr verstärkende Trübung der kochenden Flüssigkeit ein. Die nach zwei Stunden von einem am Boden befindlichen braunen Öl abgegossene, durch Filtrieren von der — übrigens alkalilöslichen — Trübung befreite Lösung gibt die Reaktionen der Hydroxamsäuren mit Eisenchlorid und Kupferacetat. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen plötzlich reduziert. Die Tatsache, dafs nach dreimaligem Ausäthern so gut wie nichts in den Äther gegangen war, während die wäfsrige Lösung die Hydroxamsäurereaktionen noch un-

geschwächt zeigte, deutet auf die Anwesenheit einer aliphatischen Hydroxamsäure. Als solche kämen hier vor allem die Formhydroxamsäure in Betracht.

Das am Boden befindliche Öl wurde nach längerem Stehen zum gröfsten Teil fest. Nach dem Trocknen auf Ton und Umlösen aus Alkohol wurden daraus die charakteristischen Nadeln des Diphenylfuroxans erhalten, die bei 117° schmolzen (statt bei 115°) und diesen Schmelzpunkt auch bei der Mischprobe beibehielten.

Bei mehreren Wiederholungen dieses Versuchs, der nur bei Anwendung kleiner Mengen (0,2 g) von frisch dargestelltem Phenylfuroxan zu gelingen scheint, konnte das braune Öl nicht völlig zum Kristallisieren gebracht werden. Infolge der anhaftenden harzigen Beimengungen, die nicht zu entfernen waren, liefs sich das Rohprodukt auch nicht durch Umkristallisieren reinigen.

3. Anisylmethylfuroxan (Anisylmethylglyoximperoxyd)



Diese schon von Toennies[1]) erhaltene, von Boeris als Furoxan bestimmte[2]) Verbindung wurde nach dem von diesem beschriebenen Verfahren erhalten.

Mehrere Versuche, das aufsen sitzende Sauerstoffatom durch Behandeln mit Anilin durch den Anilinrest zu ersetzen, schlugen trotz verschiedenartiger Abänderungen der Versuchsbedingungen fehl. Beim Erwärmen mit Anilin und alkoholischem Kali reagierte z. B. nur das letztere und bewirkte die weiter unten beschriebene Umlagerung.

Auch nach mehrtägigem Stehenlassen seiner benzolischen Lösung mit Phenylhydrazin war dieses Furoxan nicht angegriffen worden (im Gegensatz zum Phenylfuroxan und dem Furoxandicarbonester).

---

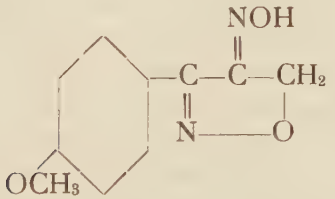
1) B. 13, 1845.
2) G. 23, 2, 165.

Mit Grignardschem Reagens tritt beim Anisylmethylfuroxan keine Reaktion ein: nach der Zugabe einer absolut ätherischen Lösung von 3 g Furoxan zu einer solchen von Äthylmagnesiumjodid (aus 2,6 g Jodäthyl und 0,4 g Mg, statt 2,3 g und 0,36 g) und Erwärmen auf dem Wasserbade schien zwar die Bildung einer Additionsverbindung zu erfolgen, doch wurde dann beim Zersetzen das Furoxan unverändert mit dem Smp. 97° zurückgewonnen.

Hervorzuheben ist, dafs bei allen Versuchen, bei denen das Anisylmethylfuroxan unverändert zurückgewonnen wurde, dieses in Form seiner schon von Boeris beschriebenen „weifsen Modifikation“[1]) erhalten wurde. Dies legt die Vermutung nahe, dafs die gelbe Färbung dieses Furoxans und seiner auf gleiche Weise darstellbaren Homologen von einer hartnäckig anhaftenden färbenden Beimengung herrührt, die infolge gleicher Löslichkeitsverhältnisse beim Umkristallisieren nicht entfernt werden könne, durch obige Reaktionen aber zersetzt werde. An sich läfst sich ja auch hier irgend eine Färbung durch den Bau des Moleküls nach unseren heutigen Kenntnissen nicht erklären.

Umlagerung durch Alkali.

α-Anisyl-β-oximidoisoxazolin.



Um die Angaben Angelis über die isomeren Umwandlungsprodukte der von ihm entdeckten Gruppe von Furoxanen nachzuprüfen, wurde diese schon von Toennies durch Behandeln des Anisylmethylfuroxans mit alkoholischem Kali erhaltene Verbindung[2]) näher untersucht.

5 g Anisylmethylfuroxan wurden mit 26,5 ccm methylalkoholischem Kali (40 : 260, enthaltend 4 g = 3 Mol. KOH) so lange auf

---

1) a. a. O.
2) B. 13, 1845.

dem Wasserbade gekocht, bis sich eine Probe in Wasser klar auflöste. Nach dem Abkühlen wurde salzsauer gemacht, wodurch das Isomere unter gleichzeitiger geringer Blausäureabspaltung (Berlinerblaureaktion) in gelblichen Flocken ausfiel. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde die Verbindung in weifsen seidenglänzenden Nadeln erhalten, die nach mehrfachem Umkristallisieren konstant bei 172° unter Zersetzung und Bräunung schmolzen. Durch eine Analyse überzeugte ich mich von ihrer Reinheit.

0,2477 g gaben 0,5289 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.
$C_{10}H_{10}O_3N_2$. Ber.: C 58,25 H 4,85%.
Gef.: C 58,23 H 4,71%.

Die Eigenschaften dieses Isoxazolins stimmen mit denen des entsprechenden Isosafrolderivates[1]) überein. Wie dieses ist es in Sodalösung nicht löslich, im Widerspruch mit einer Angabe von Toennies, wohl aber in Natronlauge.

Die alkalische Lösung trübt sich beim Stehen bald. Schneller erfolgt die Zersetzung beim Kochen; sie macht sich durch Gelbfärbung, Abspaltung von Anisnitril und Ammoniak, sowie durch Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung bemerkbar.

In kochendem Wasser ist die Verbindung merklich löslich; beim Erkalten kristallisiert sie dann in weifsen Nädelchen wieder aus. Mit Eisenchlorid gibt sie weder in alkoholischer noch in wäfsriger Lösung Farbreaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

Von Permanganatlösung wird sie in der Kälte und beim schwachen Erwärmen nicht, wohl aber beim Kochen oxydiert.

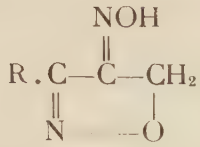
Durch Benzoylieren wurde die Anzahl der Hydroxylgruppen bestimmt: 0,5 g wurden in wenig Wasser suspendiert, in Natronlauge gelöst und dann mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Der ausfallende gelbe Körper wurde durch Umlösen aus Alkohol in weifsen, filzigen Nädelchen vom Smp. 143° rein erhalten.

0,0939 g gaben 7,4 ccm N (15,5°, 729 mm).
$C_{17}H_{14}O_4N_2$. Ber.: N 9,03%.
Gef.: N 8,79%.

Es ist demnach hier wie bei dem entsprechenden Isosafrol- und Isoapiolderivat nur eine Hydroxylgruppe vorhanden, was die

1) Angeli, G. 22, 2, 487.

von Angeli für diese Gruppe von Verbindungen aufgestellte Formel



zu bestätigen scheint.

Ein Versuch, die Oximgruppe durch Abspaltung von Hydroxylamin nachzuweisen, scheiterte jedoch. Auch als eine Probe (0,2 g) 3/4 Stunden lang unter Rückfluſs mit verdünnter Säure gekocht war, reduzierte die stark nach Anisnitril riechende Flüssigkeit Fehlingsche oder ammoniakalische Silberlösung nur in ganz geringem Maſse. Die Abspaltung von Anisnitril scheint hier sehr leicht zu erfolgen, da sie nach kurzem Kochen sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren eintritt. Wird in letzterem Falle alkalisch gemacht, so trübt sich die Lösung und entwickelt beim Kochen Ammoniak (Curcuma).

Ebenso miſslang ein Versuch, das bei der Bildung des Isoxazolins aus dem Anisylmethylfuroxan anzunehmende Zwischenprodukt festzulegen:

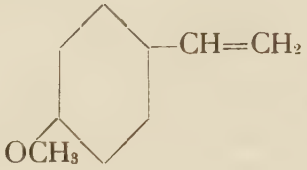
5 g Anisylmethylfuroxan wurden, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Kali so lange gekocht, bis sich eine Probe in Wasser klar löste. Hierauf wurde die Reaktionsflüssigkeit, die einen unangenehmen, pyridinartigen Geruch angenommen hatte, mit Wasser verdünnt, von einer feinen Trübung durch ein doppeltes Filter möglichst befreit und unter peinlichster Innehaltung steter alkalischer Reaktion portionenweise mit 5,7 g Dimethylsulfat (= 2 Mol.) versetzt und geschüttelt. Es fiel sofort hierbei ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, dessen Menge sich nach längerem Schütteln noch vermehrte und der dann abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde (3,5 g). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich den Körper farblos in Gestalt glänzender Nadeln vom Smp. 107—108°.

Wie die Analyse zeigte, lag hier die dem obigen Benzoylderivat entsprechende Methylverbindung vor. Das Isoxazolin hatte sich demnach schon in der alkalischen Lösung gebildet.

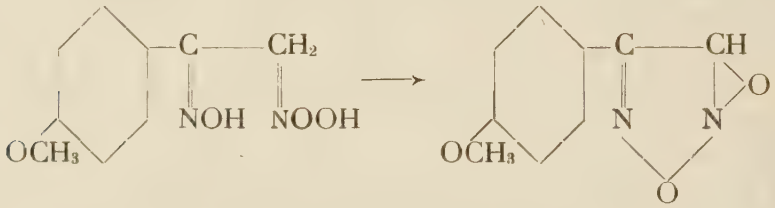
0,1293 g gaben 0,2848 g CO_2, 0,0661 g H_2O.
0,1249 g gaben 14,1 ccm N (15°, 734 mm).
$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber.: C 60,00 H 5,45 N 12,73%.
Gef.: C 60,09 H 5,68 N 12,70%.

4. Versuche zur Darstellung des p-Anisylfuroxans.

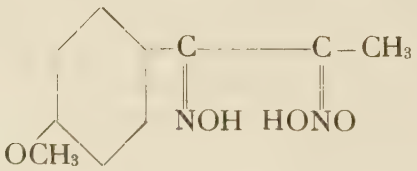
Ausgehend von der durch Wieland aufgestellten Hypothese,[1]) die die Entstehung der Angelischen Reihe von Furoxanen durch Anhydrisierung der „Nitroxime" auf den Einfluſs der diesen sämtlich gemeinsamen Methoxylgruppe zurückführte, hoffte ich diese Reaktion auf das niedere Homologe, das hierzu aus p-Vinylanisol



durch Anlagerung von salpetriger Säure in normaler Weise über das Pseudonitrosit dargestellte p-Methoxystyrolnitroxim übertragen und so zu dem noch unbekannten p-Anisylfuroxan gelangen zu können:



Auffallenderweise scheiterten hier jedoch alle Versuche, die bei den höheren Homologen, wie dem Anetholnitroxim,

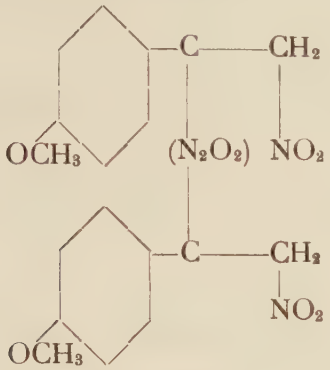


so überaus leicht eintretende Wasserabspaltung zu realisieren.

Es scheint demnach, daſs zur Herstellung der zur Anhydrisierung nötigen syn-Stellung der beiden in der aci-Form der Nitroxime vorhandenen Hydroxyle nicht nur die Substitution des Phenylrestes durch Methoxyl, sondern auch die Nachbarschaft der Methylgruppe von Einfluſs ist.

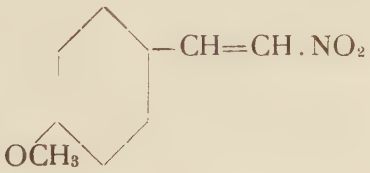
1) Ann. 329, 240.

Pseudonitrosit des p-Vinylanisols (p-Methoxystyrol-pseudonitrosit).



3 g nach Klages und Eppelsheim[1]) aus Anisaldehyd und Magnesiumjodmethyl dargestellten p-Vinylanisols (aufgefangen von 101—106°, 23 mm) wurden in Befolgung einer von Wallach[2]) angegebenen Methode nitrosiert. Zu der der in 60 ccm Ligroin gelösten und auf 45 ccm stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegebenen Verbindung wurde unter stetem Umschwenken des Gefäfses ein grofser Überschufs von gesättigter Natriumnitritlösung (9 ccm statt 2,3) zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch grün färbte. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten schied sich allmählich ein weifser, kristallisierter Körper aus, der beim Abfiltrieren verschmierte, beim Digerieren mit wenig Alkohol aber wieder fest wurde und darauf mit Äther nachgewaschen wurde. Ausbeute 1,9 g.

Die Verbindung, die unscharf bei 107° unter Zersetzung schmilzt, spaltet, wie alle Pseudonitrosite, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Stickoxydul ab. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel ein gelber Körper aus, wahrscheinlich das α-Anisyl-ω-nitroäthylen

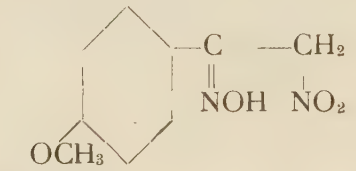


1) B. 36, 3592.
2) A. 332, 318.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich unter schwacher Rotfärbung, die sich mit der Zeit zum Dunkelrotviolett vertieft.

Wie zu erwarten, geht die Verbindung mit gröfster Leichtigkeit in das halbmolekulare Isomere, das

p-Methoxystyrolnitroxim,



über, und zwar schon beim Kochen mit Alkohol oder beim Destillieren mit Wasserdämpfen.

1,4 g Pseudonitrosit wurden eine Stunde lang mit 12 ccm Alkohol unter Rückfluſs gekocht. Nachdem die gelb gefärbte Lösung von einem in geringer Menge ausgeschiedenen, kristallinen Rückstand abfiltriert war, wurde der Alkohol im Vacuum abgedunstet. Das zurückbleibende Öl wurde beim Reiben mit dem Glasstab gröfstenteils fest. Die durch Streichen auf Ton von anhaftenden Schmieren befreite Substanz (Ausbeute 1,2 g) wurde durch Umkristallisieren aus Benzol-Gasolin in schönen farblosen Nadeln rein erhalten, die bei 111—113° schmolzen und sich bei 135° zersetzten.

0,2013 g gaben 0,3794 g CO_2, 0,0847 g H_2O,
0,1233 g gaben 15,0 ccm N (16°, 715 mm).
$C_9H_{10}N_2O_4$. Ber.: C 51,43 H 4,76 N 13,33%.
Gef.: C 51,40 H 4,68 N 13,33%.

Ebenso entsteht das Nitroxim durch Kochen des Pseudonitrosits mit Wasser oder Einleiten von Wasserdämpfen in dessen wäfsrige Suspension.

Bei diesem Versuche, der ursprünglich in der Absicht unternommen wurde, das Pseudonitrosit hierdurch direkt in das Anisylfuroxan überzuführen, hinterblieb im Destillationskolben eine durch Verunreinigungen grünlich gefärbte, schwach trübe Flüssigkeit, aus der nach dem Filtrieren das Nitroxim durch Äther herausgeholt wurde. Nach dessen Entfernung zeigte das wie oben gereinigte Produkt den Schmelzpunkt des Nitroxims (111—112°), auch bei der Mischprobe und löst sich, ebenso wie dieses, glatt in wäfsrigem Alkali.

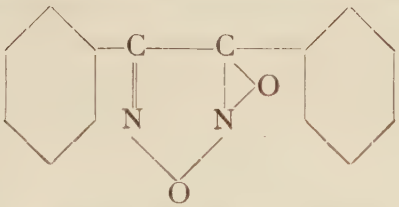
Von dem ganz klaren Destillat lieſs sich mit Äther ein gelb gefärbter Körper entziehen, der nach dem Umkristallisieren aus

Alkohol in Form von rein gelben Nadeln erhalten wurde und dessen Aussehen und Schmelzpunkt (87°) auf das oben erwähnte α-Anisyl-ω-nitroäthylen[1]) hindeuteten.

Ebenso mifslangen auch verschiedene andere Versuche, von dem Nitroxim bezw. Pseudonitrosit durch Wasserabspaltung zum p-Anisylfuroxan zu gelangen.

Im Gegensatz zum Homologen, dem Anetholnitroxim, wird nämlich das p-Methoxystyrolnitroxim aus einer alkalischen Lösung unverändert wieder ausgefällt. Sogar nach 36stündiger Berührung mit 2 Molekülen Natronlauge war, wie der Schmelzpunkt und die Alkalilöslichkeit des durch Ansäuern erhaltenen Niederschlages bewiesen, die gewünschte Wasserabspaltung nicht eingetreten. Diese gelang auch nicht beim Erwärmen des Nitroxims in absolut alkoholischer Lösung mit Chlorzink; auch hier wurde ein alkalilösliches Produkt zurückgewonnen.

5. Diphenylfuroxan (Diphenylglyoximperoxyd)



Das Diphenylfuroxan, das nach Werner und Buss[2]) aus Benzhydroximsäurechlorid und verdünnter Sodalösung in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten und aus Alkohol umkristallisiert wurde, ist von einer ganz aufserordentlichen Stabilität.

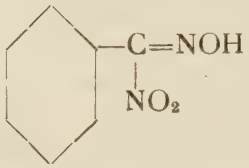
Daher mifslangen zahlreiche Versuche, den heterocyclischen Ring durch Erhitzen mit alkoholischem Kali zu sprengen. So wurde eine Probe (0,2 g), die mit einem grofsen Überschufs (4½ Mol.) an methylalkoholischem Kali 36 Stunden unter Rückfluſs gekocht wurde, beim Verdünnen mit Wasser unverändert zurückgewonnen (Smp. der umkristallisierten Substanz 118°, statt 115°).

Im geringen Grade war jedoch durch das anhaltende Kochen Zersetzung eingetreten, wie sich aus der Tatsache ergab, daſs die wäfsrige Flüssigkeit aus angesäuerter Jodkalilösung Jod freimachte und etwas Benzoat enthielt.

1) Bouveault u. Wahl, C. R. 135, 41; Wieland u. Bloch, A. 340, 83.
2) B. 27, 2199.

Ein Versuch mit Grignards Reagens (1 g Furoxan, 1 g Jodäthyl [= 1½ Mol.], 0,2 g [statt 0,16 g] Magnesium) liefs das Diphenylfuroxan ebenfalls unverändert zurückgewinnen.

Benznitrolsäure.



Als Seitenstück zu der soeben erwähnten Entstehung des Diphenylfuroxans aus Benzhydroximsäurechlorid wurde die ganz analoge Reaktion der bisher noch unbekannten Benznitrolsäure aufgefunden.

Die Benznitrolsäure, deren Bildung Werner und Buss bei der direkt zum Diphenylfuroxan führenden Reaktion von Benzhydroximsäurechlorid mit Silbernitrit,[1]) Bamberger und Scheutz bei der Oxydation von Benzaldoxim[2]) und Benzylamin[3]) mit Caroscher Säure nicht feststellen konnten — in beiden Fällen wohl wegen ihrer ganz besonders grofsen Zersetzlichkeit — läfst sich in befriedigender Ausbeute aus Phenylnitromethan nach folgendem, der V. Meyerschen Vorschrift zur Darstellung der aliphatischen Nitrolsäuren ähnlichem Verfahren gewinnen.

3 g nach Wislicenus und Endres[4]) dargestellten Phenylnitromethans (Sdp. 125°, 18 mm nach zweimaliger Destillation) werden unter Schütteln in 8 ccm gekühlten 20proz. Kalis gelöst, durch zweimaliges Ausäthern von jeder Spur von Verunreinigung befreit und dann mit einer Lösung von 3,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt. Nachdem man hierzu bei —15° 45 ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösug (= 3,2 g) zugetropft hat, macht man durch vorsichtigen Zusatz von 20 ccm eiskalter 10proz. Kalilauge wieder alkalisch und fügt dann nochmals die gleiche Menge Oxalsäurelösung tropfenweise hinzu. Die Nitrolsäure wird hierauf durch dreimaliges Ausschütteln in Äther aufgenommen und die Lösung

1) B. 27, 2199.
2) B. 34, 2024.
3) B. 34, 2267.
4) B. 35, 1759.

durch wiederholtes Waschen mit Eiswasser von gelösten Stickoxyden befreit.

Zur Isolierung der Nitrolsäure empfiehlt sich der Umweg über das Ammonsalz. Die Ätherlösung wird mit Portionen von je 5 ccm einer 2proz. gekühlten Ammoniaklösung etwa 20mal durchgeschüttelt und, nach Weggiefsen der ersten noch ungefärbten Anteile, die vereinigten, stets gekühlten, übrigen Auszüge, bei denen sich die beginnende Zersetzung bereits durch eine schwache Trübung bemerkbar macht, durch 2—3maliges Ausäthern gereinigt. Nach Überschichten mit Äther wird dann durch ebenfalls gekühlte Oxalsäure die Benznitrolsäure in Freiheit gesetzt. Nachdem ihre schwach gelbstichige Lösung durch zweimal wiederholtes Durchschütteln mit Eiswasser von etwa noch vorhandener salpetriger Säure gänzlich befreit und unter Kühlung über Chlorcalcium zwei Stunden lang getrocknet ist, wird sie durch vorsichtiges Absaugen an der Capillare im Vacuum bei Zimmertemperatur eingeengt. Auf diese Weise erhält man die Benznitrolsäure in schönen, lichtgelben, der Äthylnitrolsäure sehr ähnlichen Nadeln. Vorbedingung für das Gelingen des Präparates ist rasches Arbeiten und stete, gute Kühlung; man erhält es sonst mehr oder weniger durch Schmieren verunreinigt.

Die Benznitrolsäure schmilzt bei 57°, etwas höher beginnt unter Abspaltung nitroser Gase eine bei weiterem Erwärmen sehr heftig werdende Zersetzung (s. u.).

Aus diesem Grunde mufste die Verbrennung, die mit der zwei Stunden auf Ton über Stangenkali und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vorgenommen wurde, mit grofser Vorsicht ausgeführt werden.

0,1496 g gaben 0,2773 g CO_2, 0,0517 g H_2O.
0,1193 g gaben 0,2183 g CO_2, 0,0449 g H_2O.
0,1002 g gaben 15,3 ccm N (18,5°, 722 mm).

$C_7H_6O_3N_2$. Ber.: C 50,60 H 3,62 N 16,87%.
Gef.: C 50,55; 49,90 H 3,84; 4,18 N 16,70%.

Die Nitrolsäure läfst sich aus niedrig siedendem Petroläther oder aus lauwarmem Wasser in Gestalt von feinen, farblosen Nädelchen umkristallisieren. In allen übrigen Lösungsmitteln ist sie spielend löslich. Ihr Geschmack ist ungemein bitter und zusammenziehend.

Äuſserst charakteristisch für die Benznitrolsäure ist ihre sehr leicht, in alkalischer Lösung, beim Erwärmen, ja selbst nach kurzem Stehen eintretende Zersetzung, bei der unter Abspaltung von salpetriger Säure glatt Diphenylfuroxan entsteht.

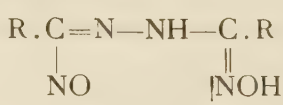
So beginnen die Lösungen in Alkalien, wie vorhin bei der ammoniakalischen Lösung erwähnt, sich schon nach kurzer Zeit zu trüben. Aus der Sodalösung wurde einmal auch ein anderes, gelbgefärbtes Umwandlungsprodukt vom Smp. 253° erhalten, das sich aus Chloroform-Alkohol in Flocken umkristallisieren lieſs, jedoch nicht näher untersucht wurde.

Am schönsten zeigt sich der Zerfall der Benznitrolsäure beim schwachen Erwärmen. Neben der momentan eintretenden Abspaltung von nitrosen Gasen läſst sich dabei das Benzonitriloxyd durch seinen stechenden Geruch deutlich wahrnehmen, der dann allmählich infolge der Polymerisation zum Diphenylfuroxan wieder verschwindet. Am Boden des Gefäſses finden sich dann anstatt der dünnen Nädelchen der Nitrolsäure die breiten Prismen des Diphenylfuroxans.

Dieselbe Umwandlung beginnt, und zwar schon nach kurzer Zeit, bei gewöhnlicher Temperatur einzutreten. Die Unbeständigkeit der Benznitrolsäure, die diejenige ihrer aliphatischen Homologen weit hinter sich läſst, ist so groſs, daſs ein über Nacht im Vacuum unter Eiskühlung aufbewahrtes Präparat am anderen Tag schon merklich in Zersetzung begriffen war; schon nach zwei Tagen war diese vollendet.

Das hierbei entstehende Diphenylfuroxan wurde in allen Fällen nach dem Umkristallisieren aus Alkohol durch Schmelzpunkt (114°) und Mischprobe erkannt.

Die Reduktion mit Natriumamalgam, die bei der Methyl-, Äthyl- und Propylnitrolsäure zu den sogenannten Azaurolsäuren[1])

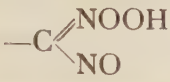


führt, bewirkt hier tiefer greifende Zerstörung unter Auftreten des Geruchs nach Benzonitril.

Im übrigen schlieſsen sich jedoch die Reaktionen der Benznitrolsäure denen ihrer aliphatischen Homologen an. Ihre Lösung in Alkalien oder in Soda ist nicht stärker gefärbt als die der Äthyl-

1) V. Meyer und Constam, A. 214, 328; Wieland, A. 353, 65.

nitrolsäure. Bemerkenswert ist ihre ziemlich langsame Umwandlung in die den roten (Erythro-) Salzen vermutlich zugrunde liegende Form

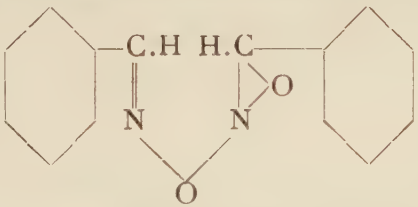


durch Ammoniak, während sie mit Alkalien oder Soda schnell erfolgt.

Wie bei den Homologen erfolgt auch hier beim Erwärmen mit Alkalien teilweiser Übergang in die entsprechende Hydroxamsäure (blutrote Färbung der essigsauren Lösung mit Eisenchlorid); ebenso tritt auch hier beim Versetzen der wäfsrigen Lösung mit angesäuerter Jodkalilösung massenhafte Jodabscheidung ein.

Die Benznitrolsäure bildet sich auch, wie Wieland und Bauer fanden, bei gelinder Oxydation der von ihnen entdeckten Benznitrosolsäure[1]) mit Permanganat in verdünnt alkalischer Lösung. Doch konnte die Säure, deren Entstehung sich nur durch die orangerote Färbung der Lösung und das Auftreten der Spaltungsstücke, der salpetrigen Säure und des stechenden Benzonitriloxydes nachweisen liefs, von ihnen auf diesem Wege nicht isoliert werden.

Über das sogenannte Benzaldoximperoxyd.



Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Benznitrolsäure erhält man in eigenartiger Reaktion das von Beckmann[2]) durch Oxydation des Benzaldoxims erhaltene sogenannte Benzaldoximperoxyd. Vielleicht ist seine Entstehung auf den Zerfall eines primär gebildeten Additionsproduktes von N_2O_3 an Isophenylnitromethan, etwa der Form

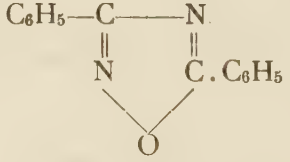
1) B. 39, 1480.
2) B. 22, 1593.

im Sinne der geteilten Linie zurückzuführen. Hierauf deutet wenigstens die ganz plötzlich eintretende Gelbfärbung der vorher durch Waschen mit Wasser von nitrosen Gasen befreiten Ätherlösung, die im gleichen Moment das Benzaldoximperoxyd abzuscheiden beginnt. Tatsächlich läfst sich ihr nunmehr durch Ausschütteln mit Wasser in Massen salpetrige Säure entziehen.

Zur Isolierung des Benzaldoximperoxyds wird am besten nur der erste Ätherauszug der angesäuerten Isophenylnitromethankalium- und Nitritlösung benutzt, indem er nach zweimaligem Ausschütteln mit Eiswasser einfach mit einigen Körnchen Chlorcalcium getrocknet wird. Schon nach wenigen Sekunden tritt dann plötzlich Grünfärbung ein, während sich gleichzeitig das Benzaldoximperoxyd in glänzenden farblosen Blättchen abscheidet, die nach kurzem Stehen abgesaugt werden und vollkommen rein sind.

Ihr Schmelzpunkt liegt beträchtlich höher als der von Beckmann angegebene (114—116° u. Zers., statt 105°). Diesem kam eine aus Chloroform-Äther umkristallisierte und dadurch wahrscheinlich zum Teil in Dibenzenylazoxim[1]) übergeführte Probe näher.

Mit den Angaben des Entdeckers stimmen die Löslichkeitsverhältnisse überein, ebenso das leichte Eintreten der merkwürdigen Umwandlung in das bei 108° (statt bei 109°) schmelzende Dibenzenylazoxim



beim Erwärmen mit Chloroform.

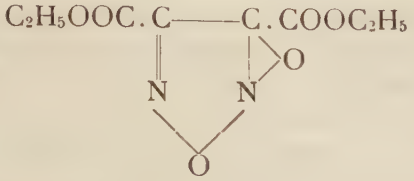
Zu berichtigen ist, dafs die Verbindung sich nicht an der Luft, sondern im Licht, also auch im Vacuum, oberflächlich gelb färbt und hinzuzufügen, dafs sie die Liebermannsche Reaktion gibt. Mit Phenol-Schwefelsäure entsteht unter heftiger Zersetzung intensive Grünfärbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot, auf Alkalizusatz wieder in Blaugrün übergeht.

0,1005 g gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
0,0771 g gaben 8,43 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber.: C 70,00 H 5,00 N 11,70%.
Gef.: C 70,18 H 5,42 N 11,72%.

1) Beckmann, a. a. O.

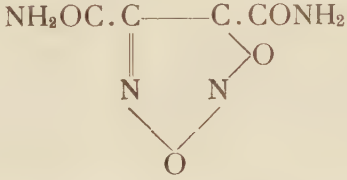
6. Furoxandicarbonester (Glyoximperoxyddicarbonester)



In Anlehnung an das von Bouveault und Bongert[1]) empfohlene Verfahren zur Darstellung dieses Furoxans wurde in 10, mit je 20 ccm rauchender Salpetersäure beschickte Kolben nach und nach, in Portionen von 5 ccm, je 20 ccm Acetessigester zugetropft und dabei möglichst auf Innehaltung der für die Reaktion nötigen Temperatur von 40—50° geachtet. Nachdem gegen Schluſs der Reaktion in jedes Gefäſs noch 10 ccm rauchender Salpetersäure gegeben waren, wurde einige Zeit stehen gelassen und darauf alles in einem groſsen Scheidetrichter mit Eisstückchen durchgeschüttelt. Das ausfallende Öl wurde nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen und die Ätherauszüge erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt, wobei die Hände vor der Benetzung auch nur mit wenigen Tropfen der Lösung, die sehr bald eine recht lästige Entzündung hervorrufen können, durch Handschuhe geschützt werden müssen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, Abdampfen des Äthers und Vacuumdestillation erhielt ich so aus 200 g Acetessigester meist gegen 110 g Furoxandicarbonester.

Es gelang mir nicht, den Ester nach der Destillation vollkommen neutral zu erhalten; immer zeigte er noch schwach saure Reaktion. Bei längerem Stehen, vor allem im Sommer, zersetzt er sich langsam unter teilweiser Abspaltung von Blausäure.

Amid der Furoxandicarbonsäure.



Über diese Verbindung stimmen die Angaben in der Literatur nicht überein. Bouveault und Bongert, die sie zuerst aus dem

1) Bl. [3] 27, 1165.

Furoxandicarbonester darstellten, gaben wiederholt als Schmelzpunkt 253° (u. Z.) an.[1])

Andererseits erhielt Ulpiani[2]) auf gleiche Weise ein Amid vom Smp. 216°, das, wie er fand, mit dem von ihm zusammen mit Feretti aus Nitromalonamid[3]) und dem von Steiner aus Ammoniumfulminurat und konzentrierter Schwefelsäure[4]) gewonnenem Produkt vom gleichen Schmelzpunkt identisch war.

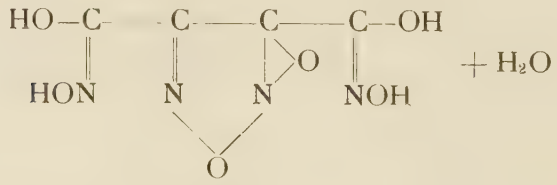
In annähernder Übereinstimmung mit den Angaben Ulpianis fand ich unter Gebrauch aller Vorsichtsmafsregeln bei der Darstellung (Eiskühlung, Anwendung von verdünntem Ammoniak, sofortiges Abfiltrieren nach der Umsetzung) in der Regel einen Schmelzpunkt von 222—224°, niemals höher, häufig jedoch, z. B. beim langsamen Erhitzen, etwas tiefer (von 215° an). Durch eine Analyse überzeugte ich mich von der Reinheit eines bei 221° schmelzenden Produktes:

0,1449 g gaben 0,1495 g CO_2 und 0,0317 g H_2O.
0,1633 g gaben 47,6 ccm N (15,5°, 720,5 mm).

$C_4H_4N_4O_4$. Ber.: C 27,91 H 2,51 N 32,56%.
Gef.: C 28,14 H 2,43 N 32,26%.

Die wäfsrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. In Alkalien löst sich die Verbindung leicht unter Gelbfärbung und Abspaltung von Ammoniak.

Furoxandihydroxamsäure.



8 g Furoxandicarbonsäureester, in 60 ccm Alkohol gelöst, werden mit dem gleichen Volumen einer 5proz. alkoholischen Hydroxylaminlösung (= 2 Mol.) über Nacht stehen gelassen. Das

1) C. R. 132, 1569; Bl. [3] 27, 1166; s. auch Wahl, C. R. 143, 58.
2) G. 35, 2, 3.
3) G. 32, 2, 203.
4) B. 9, 783.

Gemisch färbt sich bald gelb unter allmählicher Ausscheidung von gelben Kristallen, die am anderen Morgen abfiltriert werden.

Die Hydroxamsäure ist in allen Lösungsmitteln, aufser Wasser, sehr schwer löslich. Aus diesem kommt sie in schönen, hellgelben Kristallen langsam heraus. Beim Umkristallisieren aus Wasser wird sie daher am besten erst nach mehrtägigem Stehen abfiltriert. Die zuerst mit verdünntem, dann mit reinem Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschene und im Vakuum getrocknete Verbindung erweicht bei 120° und explodiert bei 155°.

Die Substanz wurde unter Vorlage von zwei reduzierten Spiralen vorsichtig verbrannt.

0,1061 g gaben 0,0841 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.
0,1046 g gaben 24,2 ccm N (17,5°, 713 mm).

$C_4H_4O_6N_4 + H_2O$. Ber.: C 21,63 H 2,70 N 25,23%.
Gef.: C 21,62 H 3,25 N 25,10%.

Die Hydroxamsäure gibt in wäfsriger Lösung mit Kupferacetat moosgrünes Salz, mit Eisenchlorid Dunkelrotfärbung.

Sie löst sich mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, mit rotgelber in Natronlauge. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Gasentwicklung und Ammoniakabspaltung ein.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Furoxandicarbonester.

a) Theoretisches.

In der Erwartung, das dem Amid und der Hydroxamsäure entsprechende Phenylhydrazid der Furoxandicarbonsäure zu erhalten, das eventuell wie diese zur Identifizierung des Furoxandicarbonesters dienen könne, wurde der Ester mit der berechneten Menge Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die hierbei eintretende Reaktion verlief jedoch in ganz anderem Sinne als erwartet; sie führte nämlich unter Abspaltung der einen Carboxäthylgruppe, die dann nachher in Gestalt eines Urethans, des Phenylhydrazinoameisensäureesters

$$C_2H_5OOC \,.\, NH \,.\, NH \,.\, C_6H_5,$$

im Reaktionsgemisch wieder gefunden wurde, und unter Öffnung des Heteroringes zu einer lebhaft orangegefärbten Verbindung $C_9H_8N_4O_3$, die mit dunkelroter Farbe in Alkalien löslich ist.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften entspricht die neue Verbindung vollkommen den von Bouveault und Bongert aus dem gleichen Ester und einigen sekundären Aminen (Dimethyl-, Diäthylamin und Piperidin), ebenfalls zugleich mit den entsprechenden Urethanen, erhaltenen, aber ihrer Konstitution nach noch nicht aufgeklärten Körpern.[1]) Von diesen scheint sie sich lediglich durch schwächer saure Eigenschaften, infolge deren sie aus dem Reaktionsgemisch in freiem Zustand und nicht, wie dort, als Aminsalz gewonnen wird, sowie durch die geringere Beständigkeit ihrer alkalischen Lösung zu unterscheiden.

Nach den beim Phenylfuroxan gefundenen Tatsachen ist zu erwarten, dafs die Einwirkung von Aminen auf den hier in allen Fällen intermediär entstandenen Furoxanmonocarbonester zunächst zu Amidoximen

$$C_2H_5OOC-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-NHR$$

geführt habe.

Da die von mir erhaltene Verbindung und ebenso auch die Körper von Bouveault und Bongert sich von derartigen Amidoximen einfach durch den Mindergehalt von einem Molekül Alkohol unterscheiden, so darf man wohl vermuten, dafs diese sich in der Tat zunächst gebildet haben und dann unter Alkoholverlust weiter verändert sind.

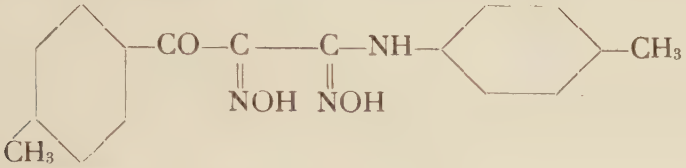
Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dafs Verbindungen, die dem Furoxandicarbonester durchaus entsprechen, wie das Dibenzoylfuroxan und seine Homologen, sich gegen Amine ganz ähnlich verhalten.

Die auch hier unter gleichzeitiger Abstofsung des einen Substituenten gebildeten, tief braun gefärbten Endprodukte, die von Holleman[2]) und seinem Schüler Boeseken[3]) näher untersuchten sogenannten Isotriazoxole, lassen sich nämlich ebenfalls durchweg zu den primär zu erwartenden Amidoximen — und zwar durch die Annahme einer Wasserabspaltung — in einfache Beziehungen bringen.

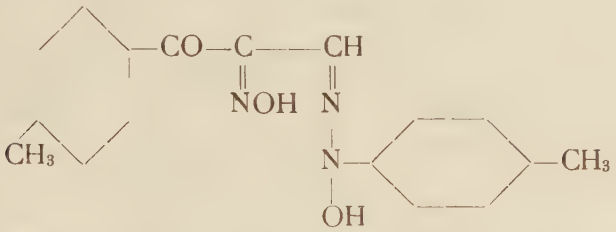
In den zunächst farblosen Reaktionsgemischen hat nun Boeseken tatsächlich die Anwesenheit von amidoximartigen

1) Bl. [3] 27, 1170.
2) B. 21, 2838; R. 11, 258.
3) R. 16, 298.

Zwischenprodukten nachgewiesen. In einem Falle, bei der Reaktion zwischen p-Toluidin und Di-p-Toluylfuroxan, gelang es ihm sogar, ein solches Amidoxim wirklich zu fassen, das nach dem oben Gesagten die Konstitution



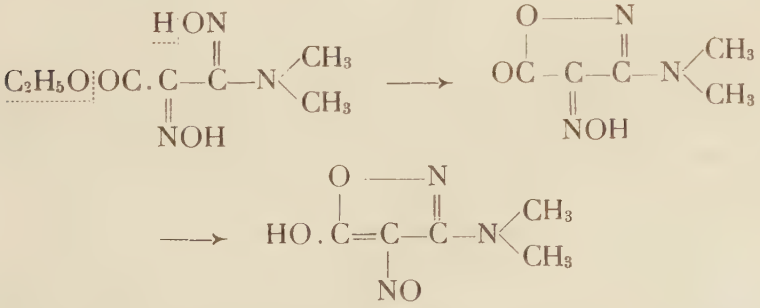
und nicht die ihm beigelegte



besitzen mufs.

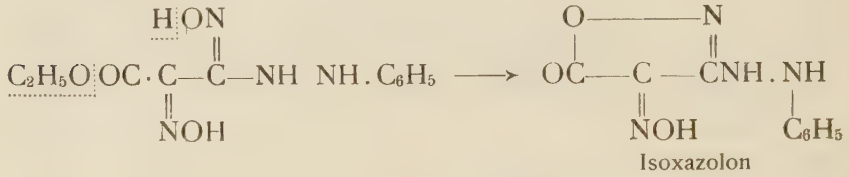
Während damit die Reaktion des Furoxandicarbonesters mit Aminen in ihrer ersten Phase aufgeklärt zu sein scheint, ist ihr weiterer Verlauf vorerst noch unklar.

Bei den Verbindungen von Bouveault und Bongert liegt die Vermutung nahe, dafs die Alkoholabspaltung hier zu Isoxazolonen geführt habe, deren Enolformen als echte Nitrosoverbindungen gefärbt sein müfsten:

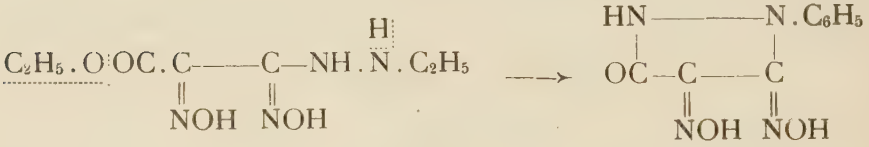


Auch ist von derartigen Isoxazolonen in der Tat bekannt, dafs sie als starke Säuren sogar mit Aminen Salze geben können.

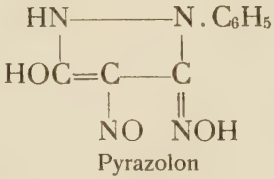
Bei dem neuen, mit Phenylhydrazin erhaltenen Körper liegen die Verhältnisse insofern verwickelter, als der Ringschluſs sich auch mit Hilfe der einen Imidogruppe des Phenylhydrazinrestes vollzogen haben kann. Man kann daher für diese Verbindung auch die Formel eines Pyrazolons in Betracht ziehen:



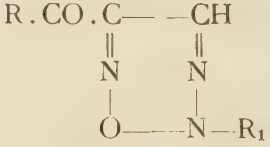
oder



bzw. ⟶



Ob die „Isotriazoxole", denen Boeseken die unwahrscheinliche, u. a. auch ihre Färbung nicht erklärende Konstitution



zuerteilt, in die gleiche Reihe gehören, ist aus verschiedenen Gründen sehr zweifelhaft.

b) Experimentelles.

3 g Furoxandicarbonester werden mit der gleichen Menge Phenylhydrazin (= 2 Mol.) vermischt. Schon nach kurzer Zeit tritt eine rotgelbe Färbung ein, die sich nach und nach bis zum Rotbraun vertieft. Zugleich ist eine geringe Abspaltung von Kohlensäure zu

beobachten. Am anderen Morgen wird das in einen zähen Sirup umgewandelte, etwas nach Benzol und nach Blausäure riechende Reaktionsgemisch mit Äther digeriert, wobei das meiste mit roter Farbe in Lösung geht. Der Rest verwandelt sich in ein lebhaft orange gefärbtes Kristallpulver, dessen Menge sich nach Zusatz von ziemlich viel Äther und Stehenlassen noch etwas vermehrt. Die Ausbeute ist recht gering: so wurden aus drei Portionen zu je 3 g Furoxandicarbonester zusammen nur 1,2 g erhalten.

Die Verbindung ist in Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln auch beim Erwärmen sehr schwer (immerhin aber noch unter Gelbfärbung) löslich. Daher mifslangen auch alle Versuche, sie umzukristallisieren. Sie schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 183° unter Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit. Eine in Ammoniak gelöste und mit Essigsäure ausgefällte Probe schmolz dagegen erst bei 203° (unter Explosion).

Zur Analyse wurden verschiedene Präparate benutzt, die aus dem mit Alkohol in Lösung gebrachten, ursprünglichen Reaktionsgemisch durch Ausfällen mit Äther gut kristallisiert erhalten waren. Die für die unter dem Mikroskop einheitlich aussehende (kleine gelbe Nädelchen) Substanz erhaltenen Werte stimmen auf die empirische Formel $C_9H_8N_4O_3$.

0,1361 g gaben 0,2480 g CO_2, 0,0472 g H_2O.
0,1749 g gaben 0,3154 g CO_2, 0,0642 g H_2O.
0,1831 g gaben 42,2 ccm N (15,5°, 714 mm).

$C_9H_8N_4O_3$.	Ber.: C 49,09	H 3,64	N 25,45%.
	Gef.: C 49,69; 49,18	H 3,85; 4,08	N 25,27%.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung sehr beständig; sie läfst sich lange Zeit unverändert aufbewahren.

Sehr zersetzlich ist dagegen ihre dunkelrote, übrigens keine färbende Eigenschaften besitzende Lösung in Alkalien; schon nach einigem Stehen beginnt sie sich unter geringer Gasentwicklung und Auftreten des Isonitrilgeruches zu trüben. Beim Kochen ist sofort die Abspaltung von Phenylhydrazin und von Isonitril zu beobachten.

Die unter Vermeidung eines Überschusses von Ammoniak erhaltene ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat ein rotbraunes Silbersalz, das aber schon nach kurzer Zeit unter gleichzeitiger Abscheidung eines Silberspiegels mifsfarben wird.

Kochen mit Alkalien bei Gegenwart von Zinkstaub verursacht Abspaltung von Ammoniak oder einem Amin (Curcuma).

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grünbrauner Farbe. Liebermannsche und Bülowsche Reaktion treten nicht ein. Auf Zusatz einiger Körnchen Natriumnitrit zu der konzentriert schwefelsauren Lösung zeigt sich eine dunkelkirschrote, unbeständige Färbung.

In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper ebenfalls. Beim Verdünnen mit Wasser erscheint ein hellgelber, noch nicht näher untersuchter Niederschlag.

Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer oder mit Schwefelwasserstoff in wäfsriger Lösung tritt Reduktion ein. Beim Stehenlassen der filtrierten farblosen Lösungen an der Luft fallen jedoch wieder rote Flocken aus. Es scheint der Körper sich dabei durch Oxydation zurückzubilden.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht scheinbar ein Zinndoppelsalz, das sich durch Schwefelwasserstoff nicht zerlegen läfst. Das nicht näher untersuchte braune Salz zersetzt sich bei 165°.

Ein Versuch, die Anzahl der anwesenden Hydroxylgruppen durch Benzoylieren zu bestimmen, führte zu einem Gemisch zweier schwer zu trennender Verbindungen.

1,5 g wurden unter Kühlung in 50 ccm 6proz. Kalis gelöst und allmählich unter Umschütteln mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach halbstündigem Schütteln wurde das ausgeschiedene harzige Produkt von der fast farblos gewordenen, nach Isonitril riechenden Flüssigkeit abfiltriert und mit Alkohol digeriert, wodurch es kristallinisch wurde. Beim Umkristallisieren aus Eisessig zeigte sich, dafs zwei verschiedene Körper entstanden waren, von denen der eine (a) in feinen langen gelben Nadeln, der andere (b) in Form dichter roter Körner kristallisierte. Durch wiederholtes Aufschlämmen mit Alkohol wurde eine Trennung versucht, darauf jede Verbindung für sich aus Eisessig umkristallisiert und nach dem Filtrieren mit Alkohol ausgewaschen. Aber auch so liefs sich, wie das Mikroskop zeigte, a nicht völlig von b befreien. In relativ reinem Zustande wurde es nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton erhalten, in dem b leichter löslich ist. a sintert bei 154° unter Bräunung und schmilzt bei 158°, b sintert bei 158° und schmilzt bei 164°.

Die Analysen des Gemisches, bei dem a in gröfserer Menge vorhanden ist, ergaben folgende von einander sehr stark abweichende Zahlen:

0,1449 g aus Alkohol, Smp. 160°, gaben 20,6 ccm N (720 mm, 13°).
0,1361 g aus Eisessig, Smp. 164°, gaben 14,1 ccm N (717 mm, 14°).

Gef.: N 15,90%.
Gef.: N 11,49%.

Die Verbindung a, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton in zitronengelben, unter dem Mikroskop einheitlichen Nädelchen erhalten wurde, gab folgende Werte:

0,1220 g gaben 17,4 ccm N (720 mm, 11,5°).

Gef.: N 16,06%.

Der Analysenbefund steht mit den für ein Mono- oder Dibenzoylderivat der Verbindung $C_9H_8N_4O_3$ in gar keinem Einklang.

Ber. für eine Monobenzoylverbindung: 17,28% N.
Ber. für eine Dibenzoylverbindung: 13,08% N.

Aus der ursprünglichen Ätherlösung, die durch wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von noch in ihr vorhandenen, weiteren alkalilöslichen Bestandteilen befreit wurde, dabei aber, wohl infolge färbender Verunreinigungen, ihren tiefroten Ton kaum verlor, liefs sich dann als weiteres Umsetzungsprodukt der Phenylhydrazinoameisensäureester

$$C_2H_5OOC \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$$

isolieren. Die in grofsen, schön ausgebildeten Tafeln erhaltene Verbindung, die zur Reinigung erst mit Gasolin aus ihrer benzolischen Lösung ausgefällt und dann unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert wurde, wurde identifiziert durch ihren Schmelzpunkt (aus Benzol-Gasolin: 82°, aus Wasser: 87°, statt 79—80° und 86—87°),[1]) durch die beim Erwärmen eintretende Reduktion von Fehlingscher Lösung und durch die intensive Rotfärbung ihrer übrigens schon an sich rosa gefärbten, konzentriert-schwefelsauren Lösung mit Eisenchlorid.

---

1) Widmann, B. 28, 1927; Heller, A. 263, 278.

Synthese des Furoxandicarbonesters.

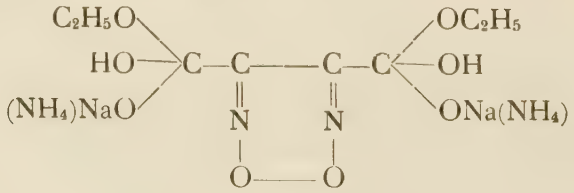
Der als Ausgangsmaterial dienende Chloroximidoessigester wurde in Anwendung der von Piloty und Steinbock[1]) bei der Chlorierung des Acetaldoxims benutzten Methode aus Oximidoessigester dargestellt, indem durch dessen Suspension in verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung ein kräftiger Chlorstrom hindurchgeschickt wurde. Die anfangs gebildete, blaue Chlornitrosoverbindung erstarrte nach einiger Zeit vollständig zu einer weiſsen Kristallmasse aus Chloroximidoessigester, die scharf den angegebenen Schmelzpunkt[2]) (80°) zeigte.

Durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung geht der Chloroximidoessigester glatt, unter intermediärer Bildung des stechend riechenden Oxalesternitriloxydes $C_2H_5OOC.\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C{=}N}$, das sich durch seine auſserordentlich groſse Unbeständigkeit von einer Verbindung der gleichen Formel von Scholl und Schöfer[3]) scharf unterscheidet, in den Furoxandicarbonester über. Dieser wurde durch sein charakteristisches Amid vom Smp. 223° erkannt.

7. Furoxandicarbonsäure.

a) Salze.

Vermutlich sind als solche die von Pröpper[4]) aus dem Ester und alkoholischen Alkalien, bzw. Ammoniak, erhaltenen Verbindungen aufzufassen, für die Cramer später auf Grund der Pröpperschen Analysen die unwahrscheinliche Formel von Additionsprodukten[5])

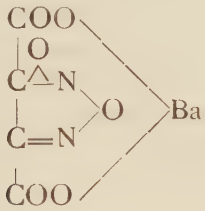


aufstellte.[6])

1) B. 35, 3113.
2) Pröpper, A. 222, 51; Jovitschitsch, B. 28, 1217.
3) B. 34, 876.
4) A. 222, 52.
5) B. 25, 720.
6) Später hat Beckh (B. 30, 156) nochmals das Ammoniumsalz dargestellt und davon eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Im Widerspruch zu den Angaben von Pröpper und Cramer gelang es nämlich nicht, aus diesen Salzen durch Ansäuern den Ester zurückgewinnen, für den doch in seinem leichten Übergang in das bei 223° schmelzende Amid ein bequemes Erkennungsmittel vorliegt. Diese Tatsache und die völlige Übereinstimmung der Reaktionen mit denen der unten beschriebenen Baryumsalze machen es wahrscheinlich, dafs hier einfach die Alkalisalze der Furoxandicarbonsäure vorliegen, die, da aus alkoholischer Lösung gefällt, zwei Moleküle Kristallalkohol enthalten.

Furoxandicarbonsaures Baryum.



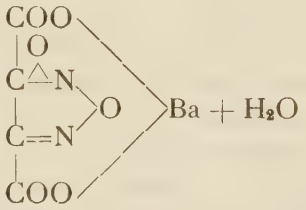
Die durch Filtrieren von Baryumkarbonat befreite und im Kältegemisch gekühlte Lösung von 13,7 g Baryt (= 1 Mol.) in 400 ccm Wasser wird mit 10 g Furoxandicarbonester versetzt und unter steter Kühlung gut durchgeschüttelt. Nach 5—10 Minuten scheidet sich das Baryumsalz in fast rein weifsen, bald die ganze Flüssigkeit durchsetzenden kristallinischen Flocken ab. Nachdem zur Vervollständigung der Reaktion noch etwa eine Viertelstunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt worden ist, wird das Baryumsalz abgesogen, erst mit Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther — zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Ester — gut ausgewaschen und darauf auf Ton im Vacuum getrocknet.

Da das Salz jedoch hierbei Kristallwasser verliert und vor allem in wasserfreiem Zustand äufserst explosive Eigenschaften besitzt, dürfen gröfsere Mengen allerhöchstens 12 Stunden im Vacuum gelassen werden.

Wenn ganz trocken, explodiert dieses Baryumsalz schon beim schwachen Reiben auf einer harten Unterlage (Tonteller) mit heftigem Knall und unter ziemlich brisanter Wirkung. Ebenso verknallen bereits ganz geringe Mengen davon sehr stark, wenn man sie auf dem Metallspatel erhitzt, während die frisch dargestellte Substanz hierbei nur schwach verpufft.

Mit dem allmählichen Gewichtsverlust, den die Substanz beim Trocknen im Vacuum erleidet — so nahmen 1,2581 g in neun Tagen um 0,0543 g (= 4,3%) ab, ohne Gewichtskonstanz erlangt zu haben —, geht eine Zersetzung Hand in Hand, die sich durch Gelbfärbung und durch Auftreten von Blausäuregeruch bemerkbar macht. Aus diesem Grunde gelang es auch trotz zahlreicher Analysen nicht, gut übereinstimmende Werte zu erhalten. Wegen der grofsen Hygroskopicität der trockenen Substanz, die daher das Trocknen des frisch bereiteten Präparates an der Luft verbot, mufste das Abwiegen, wegen seiner grofsen Explosivität bei Erschütterungen und beim Erhitzen, sowohl das Mischen wie die Verbrennung selbst sehr vorsichtig ausgeführt werden. Wenn sich trotzdem beim Beginn der Verbrennung eine teilweise Verpuffung nicht vermeiden liefs, wurde regelmäfsig, wohl infolge von dabei abgespaltenen nitrosen Gasen, ein zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden.

Am besten stimmen die nach dreitägigem Trocknen im Vacuum erhaltenen Werte auf



z. B.

0,0854 g gaben 0,0497 g CO_2, 0,0076 g H_2O.
0,1544 g gaben 12,2 ccm N (14°, 722 mm).
0,1098 g gaben 0,0785 g $BaSO_4$.
0,1516 g gaben 0,1053 g $BaSO_4$.
0,2432 g gaben 0,1680 g $BaSO_4$.
0,2828 g gaben 0,1952 g $BaSO_4$.

$C_4O_6N_2Ba + H_2O$.

Ber.: C 14,68 H 0,61 N 8,56 Ba 41,90%.
Gef.: C 15,87 H 0,99 N 8,83 Ba 42,19; 40,88; 40,66; 40,63%.

Abgesehen von den Analysen, die sich immerhin nicht weit von dem geforderten Werte entfernen, wird die Konstitution des Baryumsalzes bewiesen durch die Regenerierung des Furoxandicarbonesters.

2g Baryumsalz wurden in absolutem, gekühltem Alkohol suspendiert und dieser mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die nach 12stündigem Stehen verarbeitete Lösung hinterliefs ein gelbes Öl, das mit Ammoniak das charakteristische Amid lieferte. Smp. 217°, Mischprobe 215°. Dagegen gelang die Veresterung nicht bei Anwendung von Dimethylsulfat und von Jodäthyl.

In Wasser ist das Salz merklich löslich; durch Alkohol wird es aus seiner Lösung dann wieder in rein weifsen Flocken ausgefällt. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich unter Gelbfärbung.

Die wäfsrige Lösung reagiert neutral und reduziert bei gewöhnlicher Temperatur weder Fehlingsche noch ammoniakalische Silberlösung.

Die grofse Ähnlichkeit der Furoxandicarbonsäure und der Furazandicarbonsäure (s. theoret. Teil) zeigt sich in folgenden ganz ähnlichen Reaktionen:

1. Die wäfsrigen Lösungen der Erdalkalisalze sind farblos, werden aber beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung rasch gelb gefärbt und geben dann mit Silbernitrat gelbe Niederschläge (s. u.).

2. Mit Kupferacetat entsteht bei beiden keine Fällung, nur dafs beim Furoxan Smaragdgrünfärbung, beim Furazan gar keine Färbung erfolgt. Beim Kochen scheiden sich dann aus beiden Lösungen grüne Kupfersalze aus, die bei ersterem einer Hydroxamsäure, bei letzterem der Cyanoximidoessigsäure angehören.

Sehr charakteristisch für das Baryumsalz ist das Verhalten seiner Lösung gegen Eisenchlorid, das ein sicheres Hilfsmittel zur Prüfung auf eine etwa schon eingetretene Zersetzung ist: während sie nämlich frisch bereitet damit keine Färbung gibt, entsteht sowohl beim Kochen wie auch nach längerem Stehenlassen auf Zusatz von nur einem Tropfen Blutrotfärbung, die, wenn auch schwächer, auch bei Gegenwart von Mineralsäuren erscheint, also die Anwesenheit einer Hydroxamsäure beweist.

In geringerem Mafse erfolgt beim Kochen des Baryumsalzes mit Wasser auch noch nach einer anderen Richtung hin Aufspaltung des Furoxanringes, wie aus dem Auftreten von Blausäure (Berlinerblaureaktion) und wenig salpetriger Säure (Kuppelreaktion, Reaktion mit angesäuerter Jodkalilösung) hervorgeht.

Das furoxandicarbonsaure Baryum löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Mineralsäuren, wobei, auch bei sehr guter Kühlung, stets geringe Kohlensäureabspaltung eintritt. Überhaupt zeichnet sich dieses Salz durch eine sehr grofse Tendenz zur Abgabe von Kohlen-

säure aus, die bei allen Zersetzungen im ersten Stadium zu erfolgen scheint.

Aus diesem Grunde erhält man auch beim Versetzen seiner wäfsrigen Lösung mit Silbernitrat leicht mit Silbercarbonat und dem monocarbonsauren Salz verunreinigte Fällungen. In einem Falle wurde jedoch hierbei das Silbersalz, das eine gelbliche Farbe und sehr stark explosive Eigenschaften besitzt, rein erhalten.

0,1892 g gaben 0,1396 g AgCl.

$C_4N_2O_6Ag_3$. Ber.: Ag 55,67%.
Gef.: Ag 55,54%.

Saures Baryumsalz der Furoxandicarbonsäure.

10 g frisch bereitetes neutrales Baryumsalz werden in 50 ccm Wasser suspendiert und mit dem Glasstab möglichst zerdrückt. Zu der im Kältegemisch gekühlten Flüssigkeit gibt man dann 15 ccm einer 10,6proz. Salzsäure (= 1½ Mol.), wodurch nahezu alles in Lösung geht. Vom ungelösten wird sofort dekantiert und, wenn möglich, filtriert. Nach wenigen Augenblicken fällt das primäre Baryumsalz aus der sauren Lösung in schönen glänzenden Blättchen aus, die nach einer halben Stunde abfiltriert, zweimal mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden.

Das primäre Salz, das zur Reinigung ebenfalls mit Alkohol aus seiner wäfsrigen Lösung ausgefällt werden kann, zeigt mit dem neutralen in vielen Reaktionen (gegen Eisenchlorid, Kupferacetat, kochendes Wasser) grofse Übereinstimmung, übertrifft es jedoch durch seine gröfsere Löslichkeit in Wasser, seine gröfsere Hygroskopicität und seine viel gröfsere Zersetzlichkeit, obwohl es ihm an Explosivität nachsteht.

Wie das neutrale Salz verliert auch das primäre im Vacuum Kristallwasser unter gleichzeitiger, teilweiser Zersetzung, auf welche die bald eintretende Gelbfärbung und das Auftreten des Geruchs nach Blausäure hindeuten. Auch hier läfst sich das Fortschreiten der Zersetzung mit Eisenchlorid verfolgen.

In trockenem Zustand, in dem es ganz aufserordentlich hygroskopisch ist, explodiert es etwas schwächer als das neutrale Salz beim Schlag wie beim Erhitzen.

Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen zersetzt es sich nach einigen Tagen völlig. So war eine 10 Tage alte Portion von

2—3 g vollkommen in eine gelbe, halbflüssige, blasige und stark nach Blausäure riechende Masse übergegangen.

Die an sich schon sehr unbeständige wäfsrige Lösung des sauren Salzes zersetzt sich fast momentan in Berührung mit überschüssigem Ammoniak unter Abscheidung von Baryumcarbonat.

Bei Anwendung der für 1 Mol. berechneten Menge Ammoniak kann man jedoch aus der konzentrierten, gut gekühlten Lösung das neutrale Salz wieder in rein weifsen Flocken ausfällen. Aus dem Filtrat hiervon wurde durch Silbernitrat ein gelblich-weifses Silbersalz erhalten, das im Aussehen und in der Explosivität dem direkt aus der wäfsrigen Lösung des neutralen Salzes gewonnenen glich. Die Silberbestimmung ergab nur einen Näherungswert (52,04% Ag, berechnet: 55,67%, ber. für ein monocarbonsaures Salz: 45,57, bezw. 62,79% Ag); das Präparat war also wohl noch unrein.

Es gelang nicht, mit Jodäthyl hieraus den Ester zu regenerieren, obwohl, wie das dabei entstandene Jodsilber bewies, Reaktion eingetreten war.

Die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes scheidet langsam beim Stehen, sofort beim Erhitzen einen Silberspiegel ab.

Ein zitronengelbes, ebenfalls sehr leicht — schon bei starkem Streichen mit der Federfahne — explodierendes Silbersalz wurde durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von Silbernitrat zu der wäfsrigen Lösung des primären Salzes und sofortiges Abstumpfen der jeweilig entstehenden sauren Reaktion mit wenig Ammoniak hergestellt. Da ohne Kühlung gearbeitet war, hat hier wohl infolge des Einflusses von Ammoniak teilweise Kohlensäureabspaltung stattgefunden; wenigstens läfst der sehr hoch gefundene Silbergehalt (61,92% Ag) die Anwesenheit von Silbercarbonat (78,26% Ag) vermuten.

Versetzt man die wäfsrige Lösung des sauren Salzes direkt mit Silbernitrat, so fällt ein schleimiges, gelblich durchscheinendes, wohl primäres Silbersalz aus. Das Filtrat hiervon scheidet bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak unter Kühlung ein anderes, mit dem obigen wohl identisches Silbersalz aus.

Auch bei dem primären Baryumsalz konnte ich keine übereinstimmenden Analysenresultate erhalten. Am besten stimmen mit der Berechnung (für ein wasserfreies Salz) die bei einem zwei Tage lang im Vacuum über Stangenkali und Schwefelsäure getrockneten Präparate erhaltenen Werte überein. Doch hatte die Analysensubstanz infolge partieller Zersetzung bereits einen gelblichen Ton angenommen.

0,1460 g gaben 0,1060 g CO_2 und 0,0063 g H_2O.
0,1443 g gaben 15,4 ccm N (16,5°, 715 mm).
0,3038 g gaben 0,1413 g $BaSO_4$.

$C_8H_2O_{12}N_4Ba$. Ber.: C 19,83 H 0,41 N 11,57 Ba 27,38%.
Gef.: C 19,80 H 0,48 N 11,67 Ba 28,51%.

b) Abbau der Furoxandicarbonsäure.

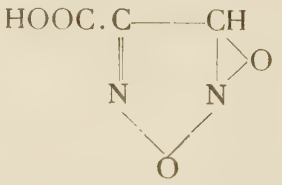
α) Verhalten der Baryumsalze beim Kochen mit Wasser.

Sowohl das neutrale als auch das saure Baryumsalz erleidet, wie erwähnt, beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure, Blausäure und etwas salpetriger Säure und unter gleichzeitiger Entwicklung eines eigenartigen, süfslichen, patschuliähnlichen Geruches Zersetzung, wobei sich Flüssigkeit und Niederschlag intensiv gelb färben.

Die Lösung gibt die bekannten Hydroxamsäurereaktionen. Mit Silbernitrat und Bleiessig entstehen schön gelbe Fällungen. Sehr merkwürdig ist ihr Verhalten auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge. Zunächst färbt sie sich von Moment zu Moment dunkler, bis ein schönes Dunkelviolett erreicht ist. Diese Färbung schwindet ebenso allmählich wieder, wie sie gekommen, während sich aus der vorher klaren Flüssigkeit bläuliche Flocken ausscheiden.

Der Niederschlag, der zur Entfernung von beigemengtem Karbonat zwei Tage lang mit Essigsäure digeriert wurde, scheint, da er keine brauchbaren Analysenwerte gab (gef. Ba 51,38; N 5,74%), keine einheitliche Verbindung darzustellen.

β) Furoxanmonocarbonsäure.



10 g frisch dargestelltes neutrales Baryumsalz werden in 60 ccm Wasser suspendiert und unter guter Kühlung mit etwas weniger als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure (2,8 g konzentrierter Säure, statt 3 g, in 20 ccm Wasser) portionenweise versetzt.

Nach gutem Durchschütteln wird das Baryumsulfat sogleich auf gehärtetem Filter abgesogen, worauf dann rasch unter steter, guter Kühlung 10—12mal ausgeäthert wird. Die so gewonnene Ätherlösung wird sofort an der Capillare im Vacuum ohne Erwärmen bis auf etwa 100 ccm eingeengt und darauf in einer möglichst grofsen, flachen Schale, die in einen mit Stangenkali und Schwefelsäure beschickten Exsiccator gebracht wird, durch Evakuieren völlig abgedunstet. Nachdem zunächst das im Äther gelöste Wasser als Eis auskristallisiert und dieses allmählich verdampft ist, erstarrt das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Öl plötzlich unter starkem Umherspritzen zu einer weifsen Masse, die bei 89–91° unter Zersetzung schmilzt.

Das Präparat gelingt nur bei sehr raschem Arbeiten, guter Kühlung und vor allem bei Anwendung von ganz frischem Baryumsalz. Ein drei Tage altes Baryumsalz liefs z. B. nur ein gelbliches, in Zersetzung befindliches Öl erhalten.

Wegen ihrer grofsen Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln konnte die Säure nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Die Analyse von zwei verschiedenen Rohprodukten ergab:

0,1728 g gaben 0,1792 g CO_2, 0,0311 g H_2O.
0,1452 g gaben 29,0 ccm N (18°, 703 mm).
0,1356 g gaben 24,9 ccm N (16°, 721 mm).

$C_3H_2O_5N_2$. Ber.: C 27,70 H 1,54 N 21,54%.
Gef.: C 28,28 H 2,00 N 21,30; 20,29%.

Die wäfsrige Lösung der Säure bläut Congopapier. Mit Eisenchlorid gibt sie orangefarbene, tingierende Färbung, die, wie bei den Baryumsalzen, durch Kochen oder bei längerem Stehen unter Gasentwicklung dunkelrot wird und dabei die tingierenden Eigenschaften verliert. Auch ihr Verhalten gegen Kupferacetat entspricht dem der Baryumsalze; wie dort smaragdgrüne Färbung, aus der sich sofort beim Kochen, langsam beim Stehen unter geringer CO_2-Entwicklung ein moosgrünes Salz abscheidet. Mit Silbernitrat entsteht ein gallertartiges, gelblich durchscheinendes Silbersalz, dessen ammoniakalische Lösung nach einiger Zeit einen Silberspiegel gibt.

Durch Alkalien wird aller Wahrscheinlichkeit nach die Furoxancarbonsäure unter Ringöffnung in die entsprechende Hydroxamsäure übergeführt. Daher erklärt es sich, dafs bei der Titration

der Säure mit $\frac{N}{10}$-Kalilauge zwei Äquivalente verbraucht wurden.

0,1903 g	unter Eiskühlung in Wasser gelöst und titriert, verbrauchten bis zur Rotfärbung mit Phenolphtalein	27,45	Ber. 29,3 ccm
0,1108 g	do.	15,6	17,05 ccm
0,1358 g	do.	19,5	20,9 ccm.

Die Rotfärbung mit Phenolphtalein verschwand einige Zeit nach der Titration wieder.

Aus der genau neutralen, unter Kühlung bereiteten, übrigens gelb gefärbten Lösung des Alkalisalzes kann man durch vorsichtiges Ansäuern, zehnmaliges Ausäthern und sofortiges Abdunsten im Vacuum ein gelbes Öl erhalten, das nach einigem Stehen im Vacuumexsiccator kristallisiert. Das so in feinen, gelblichen Nädelchen erhaltene Produkt, das bei etwa 65° sintert und bei 74° unter Zersetzung schmilzt, scheint die freie Hydroxamsäure

darzustellen.

Ihre Lösung in Wasser, in dem sie wie die Furoxanmonocarbonsäure äufserst leicht löslich ist, bläut Congopapier wie diese. Sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch die intensive Blutrotfärbung mit Eisenchlorid, sowie dadurch, dafs sie mit Kupferacetat sofort ein grünes, etwas gelbstichiges Kupfersalz, mit Silbernitrat ein feinflockiges, gelbliches Silbersalz ausfallen läfst, dessen ammoniakalische Lösung übrigens beim Stehen rascher reduziert wird.

Versetzt man die wäfsrige Lösung der Furoxancarbonsäure mit Ammoniak, so erhält man nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid keine blutrote, sondern eine bräunliche, schwach rotstichige Färbung, die an die Färbung des Phenylamidoglyoxims erinnert. Dies läfst vermuten, dafs sich hier in analoger Reaktion wie dort ein Amidoxim gebildet hat.

In der durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure zu der wäfsrigen Suspension des neutralen Baryumsalzes erhaltenen Lösung mufs noch die Furoxandicarbonsäure enthalten sein. Dies bewies ein Versuch, bei dem die Zersetzung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde und bei dem in einer mit Barytwasser beschickten Vorlage relativ nur geringe

Mengen von Baryumcarbonat ausgeschieden wurden. Es ist daher anzunehmen, dafs auch die hieraus gewonnene Ätherlösung wenigstens zum gröfsten Teil noch die Dicarbonsäure enthält, auf deren aufserordentliche Zersetzlichkeit immerhin die soeben erwähnte, auch bei noch so vorsichtigem Arbeiten stets in geringem Mafse eintretende Kohlensäureabspaltung hinweist. Die Isolierung der Dicarbonsäure schlug aus letzterem Grunde stets fehl.

Chlorcalciumverbindung.

Während man durch direktes Abdunsten dieser Ätherlösung, wie oben beschrieben, zur Furoxanmonocarbonsäure gelangt, erhält man bei vorheriger Anwendung von Trockenmitteln, wie entwässertem Natrium- oder Kupfersulfat, stets ein bereits in Zersetzung begriffenes, gelbliches Öl von tiefroter Eisenchloridreaktion, das auch nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Kristallisieren zeigt. Das ist wohl nur so zu erklären, dafs die genannten Trockenmittel den feuchten Äther zu langsam trocknen und daher die bei Anwesenheit von Wasser schon bei den Salzen aufserordentlich leicht, unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung, erfolgende Umlagerung nicht mehr verhindern können.

Wendet man dagegen als Trockenmittel Chlorcalcium an, so hinterbleiben nach dem Absaugen des Äthers in guter Ausbeute (4,5 g aus 10 g Baryumsalz) weifse Kristalle, die sowohl Calcium als auch Chlor in beträchtlichen Mengen gebunden enthalten; denn mit Oxalsäure liefert eine in Wasser gelöste Probe einen erheblichen Niederschlag von Calciumoxalat, und auf Zusatz von Silbernitrat erfolgt in der eisgekühlten, salpetersauren Lösung starke Chlorsilberabscheidung. Ebenso tritt beim Erhitzen einer Probe an der CuO-perle starke Grünfärbung der Flamme ein.

Das Verhalten dieser Verbindung ist im übrigen dem der Furoxancarbonsäure ähnlich. Auch sie löst sich in Wasser sehr leicht und diese Lösung wirkt ebenfalls auf Congo- und Tropaeolinpapier ein.

Mit Eisenchlorid gibt die wäfsrige Lösung keine Färbung, wohl aber, wie dort, beim Stehenlassen oder Erwärmen. Mit Barytwasser, Zink-, Blei-, Kupferacetat bilden sich klare Lösungen — die letztere ist wie dort von smaragdgrüner Färbung —, die beim Kochen schwerlösliche Salze ausscheiden.

Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte langsam entfärbt. Die wäfsrige Lösung reduziert bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam ammoniakalische Silber- oder Fehlingsche Lösung.

Beim Kochen mit Wasser erfolgt ebenso wie bei den Baryumsalzen und der Monocarbonsäure Abspaltung von Kohlensäure und Blausäure und gleichzeitig Entwicklung des Patschuligeruches. Derselbe Geruch tritt auch beim Erwärmen mit Alkalien ein. Längeres Erhitzen mit Natronlauge bewirkt Abspaltung von Ammoniak (Curcuma). Durch alkoholisches Ammoniak wird aus der ätherischen Lösung der Verbindung ein voluminöses, schleimiges, hygroskopisches Ammonsalz gefällt, das unscharf zwischen 180—200° schmilzt.

Aus der Benzollösung wird durch Zusatz von rauchender Salpetersäure ein kristallisierter, wasserdampfflüchtiger Körper erhalten, dessen Dämpfe die Augen und die Nasenschleimhäute unerträglich angreifen. Die Ähnlichkeit der physiologischen Wirkung und der Entstehung mit dem Phenylnitrofuroxan[1]) lassen vermuten, dafs hier vielleicht ein Mono- oder Dinitrofuroxan vorliegt.

Die Chlorcalciumverbindung verliert beim Stehen im Vacuum über Kali und Schwefelsäure an Gewicht; auch nach 13tägigem Trocknen hatte eine Probe noch keine Gewichtskonstanz. Die frisch dargestellte Substanz schmilzt bei 92° unter starkem, an die Zersetzung des Rhodanquecksilbers erinnerndem Aufblähen.

Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Gasolin.[2])

Durch Lösen einer geringen Menge in wenig Wasser und Abdunsten desselben im evakuierten Exsiccator über Kali kann man Kristalle erhalten, die sich bei 117° unter Aufschäumen zersetzen. Bei Anwendung gröfserer Mengen wurde ein schon etwas in Zersetzung befindliches gelbes Öl erhalten, das keine Neigung zum Kristallisieren zeigte.

---

1) Wieland, A. 328, 206.

2) Die Nähe der Schmelzpunkte, die Übereinstimmung der Löslichkeitsverhältnisse und vor allem die Schwierigkeit, auf anderem Wege als durch Trocknen mit Chlorcalcium von der durch Ausziehen der wäfsrigen Furoxandicarbonsäurelösung gewonnenen Ätherlösung zu einem kristallisierten Produkt zu gelangen, legen die Vermutung nahe, dafs die von Jovitschitsch (A. 347, 241) inzwischen beschriebene „Glyoximperoxyddicarbonsäure“ für die J. keine weiteren Reaktionen angibt, mit dieser Verbindung identisch sein könnte.

Die Konstitution der Verbindung ist noch ganz unklar. Wiederholt ausgeführte Verbrennungen gaben kein klares Ergebnis. Dafs die Verbindung mit den von Lieben[1]) beschriebenen Chlorcalciumverbindungen einiger Fetsäuren nicht in Parallele zu setzen ist, wird durch ihre grofse Beständigkeit bewiesen, und weiterhin durch die ganz eigentümlichen Erscheinungen beim Stehenlassen einer wasserfreien Benzol-Äther- oder einer Essigesterlösung der Säure.

Die klaren, ohne Erwärmen erhaltenen Lösungen scheiden nämlich nach einigem Stehen einen weifsen, schleimigen Niederschlag ab, dessen Menge bei genügender Konzentration so grofs ist, dafs die ganze Lösung zu einer Art Gallerte wird. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton erhält man so eine rein weifse, amorphe Substanz, deren Reaktionen mit denen des Rohproduktes übereinstimmen, die aber im Gegensatz zu diesem unschmelzbar ist (bei 285° noch nicht geschmolzen), wiewohl sie sich bei etwa 150°, wohl infolge teilweiser Zersetzung, bräunlich färbt.

Wichtig ist, dafs auch dieses Umwandlungsprodukt das Chlorcalcium in der gleichen Bindung zu enthalten scheint.

Da die Bedingungen zur Reinigung dieser Substanz noch nicht ausgearbeitet waren, nimmt es nicht wunder, dafs zwei an Präparaten verschiedener Herkunft vorgnommene Calciumbestimmungen nicht ganz übereinstimmende Werte (gef. Ca 11,08%, 9,77%) lieferten. Immerhin scheinen diese doch auf einen konstanten Calciumgehalt hinzuweisen.

Das Ergebnis einer Chlorbestimmung (gef. Cl 9,06%) deutet darauf hin, dafs in dieser merkwürdigen Verbindung auf ein Atom Calcium nur ein Atom Chlor kommt.

Ferner scheint das aus Essigester gewonnene Präparat auch noch etwas von diesem Lösungsmittel zu enthalten, das dann beim Trocknen im Vacuum langsam abgegeben wird.

Wie sich durch die Eisenchloridreaktion feststellen läfst, hält sich die Verbindung längere Zeit unzersetzt.

---

1) M. Ch. 1, 119.

Curriculum vitae.

Ich, Richard Leopold Semper, wurde am 6. April 1882 als Sohn des Regierungsrates, späteren Geheimen Oberregierungsrates Erwin Semper zu Hannover geboren. Ich besuchte das Kgl. Luisengymnasium in Berlin und widmete mich nach Ostern 1900 dort bestandener Reifeprüfung dem Studium der Chemie. Nach dreisemestrigem Studium an der Universität Heidelberg ging ich im Wintersemester 1901/02 nach München, wo ich seitdem in dem chemischen Laboratorium des Staates arbeitete. Nachdem ich im Mai 1903 die Verbands-, im Dezember 1904 die Ergänzungsprüfung abgelegt hatte, begann ich im Januar 1905 unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Wieland eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in meiner Dissertation: „Zur Kenntnis der Glyoximperoxyde" niedergelegt wurden.